



(19) BUNDESREPUBLIK

DEUTSCHLAND



DEUTSCHES

PATENT- UND

MARKENAMT

(12) Offenlegungsschrift

(10) DE 102 23 917 A 1

(51) Int. Cl. 7:

C 07 D 487/04

DE 102 23 917 A 1

(21) Aktenzeichen: 102 23 917.7

(22) Anmeldetag: 29. 5. 2002

(43) Offenlegungstag: 11. 12. 2003

(71) Anmelder:

Bayer CropScience AG, 40789 Monheim, DE

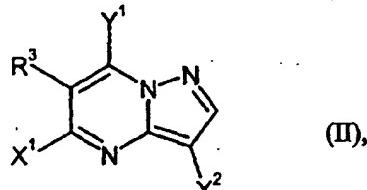
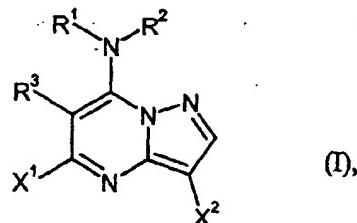
(72) Erfinder:

Gebauer, Olaf, Dr., 50737 Köln, DE; Greul, Jörg Nico, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Gayer, Herbert, Dr., 40789 Monheim, DE; Krüger, Bernd-Wieland, Dr., 51467 Bergisch Gladbach, DE; Elbe, Hans-Ludwig, Dr., 42329 Wuppertal, DE; Dunkel, Ralf, Dr., 40789 Monheim, DE; Guth, Oliver, Dr., 51371 Leverkusen, DE; Voerste, Arnd, Dipl.-Chem. Dr., 50677 Köln, DE; Hillebrand, Stefan, Dr., 41462 Neuss, DE; Herrmann, Stefan, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Heinemann, Ulrich, Dr., 42799 Leichlingen, DE; Ebbert, Ronald, Dipl.-Biol. Dr., 51371 Leverkusen, DE; Wachendorff-Neumann, Ulrike, Dr., 56566 Neuwied, DE; Mauler-Machnik, Astrid, Dipl.-Agr.-Ing. Dr., 42799 Leichlingen, DE; Kuck, Karl-Heinz, Dr., 40764 Langenfeld, DE; Lösel, Peter, Dipl.-Zoologe Dr., 51371 Leverkusen, DE

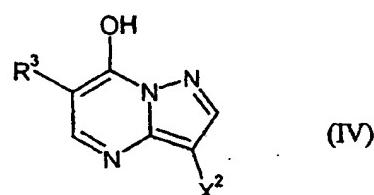
Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

(54) Pyrazolopyrimidine

(55) Neue Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher  
R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> die in der Beschreibung angegebenen Bedeutungen haben,  
ein Verfahren zur Herstellung dieser Stoffe und deren Verwendung zur Bekämpfung von Schadorganismen.  
Neue Zwischenprodukte der Formeln



und

DE 102 23 917 A 1

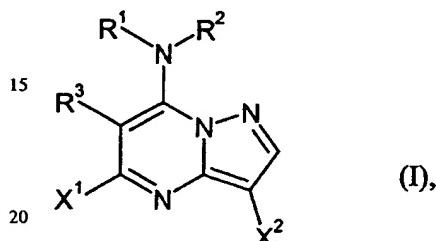
## Beschreibung

## Pyrazolopyrimidine

5 [0001] Die vorliegende Erfindung betrifft neue Pyrazolopyrimidine, ein Verfahren zu ihrer Herstellung und ihre Verwendung zur Bekämpfung von schädlichen Organismen. Die Erfindung betrifft außerdem neue Zwischenprodukte sowie Verfahren zu deren Herstellung.

10 [0002] Es ist bereits bekannt geworden, dass bestimmte Pyrazolopyrimidine fungizide Eigenschaften besitzen (vergleiche DE-A 31 30 633 oder FR-A 2 794 745). Die Wirkung dieser Stoffe ist gut, lässt aber bei niedrigen Aufwandmengen in manchen Fällen zu wünschen übrig.

[0003] Es wurden nun neue Pyrazolopyrimidine der Formel



in welcher

25 R<sup>1</sup> für Amino, Hydroxy oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cycloalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkenylamino, Alkinylamino, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-Alkylamino, Alkylidenamino oder Heterocyclen steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht, oder R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten heterocyclischen Ring bilden,

30 R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht und

X<sup>2</sup> für Halogen, Cyano, Nitro, Halogenalkyl, Formyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Hydroxyiminoalkyl oder Alkoxyiminoalkyl steht,  
sowie Säure-Additionssalze von denjenigen Verbindungen der Formel (I),

35 in denen

R<sup>1</sup> für Amino steht,

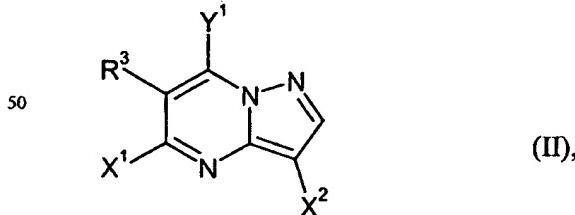
gefunden.

[0004] Die erfindungsgemäßen Verbindungen können je nach Substitutionsmuster gegebenenfalls als Mischungen verschiedener möglicher isomerer Formen, insbesondere von Stereoisomeren, wie z. B. E- und Z-, threo- und erythro-, so-

40 wie optischen Isomeren, gegebenenfalls aber auch in Form von Tautomeren vorliegen. Ist R<sup>3</sup> an beiden Atomen, die der Bindungsstelle benachbart sind, ungleich substituiert, können die betreffenden Verbindungen in einer besonderen Form der Stereoisomerie vorliegen und zwar als Atropisomere.

[0005] Weiterhin wurde gefunden, dass sich Pyrazolopyrimidine der Formel (I) herstellen lassen, indem man

45 a) Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel



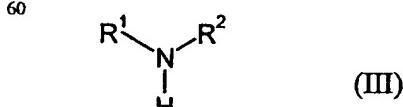
55

in welcher

R<sup>3</sup>, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y<sup>1</sup> für Halogen steht,

mit Aminen der Formel



65

in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und ge-

benenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt,  
und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I), in denen  
R<sup>1</sup> für Amino steht,  
eine Säure addiert.

5

[0006] Schließlich wurde gefunden, dass sich die neuen Pyrazolopyrimidine der Formel (I) bzw. deren Säure-Additionssalze sehr gut zur Bekämpfung von Schadorganismen eignen. Sie zeigen vor allem eine starke Wirksamkeit gegen unerwünschte Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien. Außerdem besitzen die erfindungsgemäßen Stoffe auch eine sehr gute insektizide und nematizide Wirkung.

10

[0007] Überraschenderweise besitzen die erfindungsgemäßen Pyrazolopyrimidine der Formel (I) sowie deren Säure-Additionssalze eine wesentlich bessere Wirksamkeit gegen Schadorganismen als die konstitutionell ähnlichen, vorbekannten Stoffe gleicher Wirkungsrichtung.

[0008] Die erfindungsgemäßen Pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (I) allgemein definiert.

[0009] R<sup>1</sup> steht bevorzugt für Hydroxy, Amino, für gegebenenfalls durch Halogen, Cyano, Hydroxy, Amino, Phenyl, Heterocycl, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkoxy carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Dialkylamino mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen, Halogenycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Oxo, Hydroxyimino und/oder Alkoximino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 6 Kohlenstoffatomen,

15

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkenyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

20

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkinyl mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

25

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Halogenalkyl mit 1 bis 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkoxy mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkenyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

30

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkinyloxy mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

35

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Cycloalkyloxy mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkylamino mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Dialkylamino mit 1 bis 7 Kohlenstoffatomen in jedem der Alkylreste,

40

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkenylamino mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkinylamino mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen,

45

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes N-Cycloalkyl-N-alkyl-amino mit 3 bis 7 Kohlenstoffatomen im Cycloalkylteil und 1 bis 7 Kohlenstoffatomen in Alkylteil,

für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Alkylidenamino mit 2 bis 6 Kohlenstoffatomen, oder

für gegebenenfalls durch Halogen, Alkyl, Cycloalkyl, Cyano, Phenyl und/oder Heterocycl substituiertes Heterocycl mit 5 oder 6 Ringgliedern,

50

wobei die zuvor genannten Heterocycl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch

Halogen, Hydroxy, Phenyl, 1,2-Dioxyethylen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkyl mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Halogenalkoxy mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen, Halogenalkylthio mit 1 oder 2 Kohlenstoffatomen und 1 bis 5 Halogenatomen und wobei die zuvor genannten Heterocyclreste gesättigt oder teilweise ungesättigt sind,

55

und wobei die zuvor genannten Phenyl-Reste einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch

Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

65

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;

jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxycarbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Al-

- kylteilen;
- Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.
- [0010] R<sup>2</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff,  
für gegebenenfalls durch Halogen, Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Alkylthio mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, Oxo, Hydroximino und/oder Alkoximino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkenyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Alkinyl mit 2 bis 4 Kohlenstoffatomen oder  
für gegebenenfalls durch Halogen und/oder Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen substituiertes Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen.
- [0011] R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen auch bevorzugt gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für einen 3- bis 6gliedrigen heterocyclischen Ring, der gesättigt oder teilweise gesättigt ist, der neben dem bereits erwähnten Stickstoffatom noch ein weiteres Heteroatom aus der Reihe Stickstoff, Sauerstoff und Schwefel enthalten kann und der einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch  
Halogen, Hydroxy, Cyano, Morpholinyl, Amino, einen annelierten Phenylring, eine Methylen- oder Ethylenbrücke, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen,  
Alkylcarbonylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil,  
Dialkylamino mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen,  
Alkoxy carbonylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil,  
Di(alkoxycarbonyl)amino mit 2 bis 8 Kohlenstoffatomen in den Alkoxyteilen,  
Hydroxylalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen,  
Alkoxy carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und/oder  
Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- [0012] R<sup>3</sup> steht bevorzugt für Phenyl, das einfach bis vierfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch  
Halogen, Cyano, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocarbamoyl;  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkyl, Alkoxy, Alkylthio, Alkylsulfinyl oder Alkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen;  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkenyl oder Alkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen;  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkyl, Halogenalkoxy, Halogenalkylthio, Halogenalkylsulfinyl oder Halogenalkylsulfonyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 13 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Halogenalkenyl oder Halogenalkenyloxy mit jeweils 2 bis 6 Kohlenstoffatomen und 1 bis 11 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen;  
jeweils geradkettiges oder verzweigtes Alkylamino, Dialkylamino, Alkylcarbonyl, Alkylcarbonyloxy, Alkoxy carbonyl, Alkylsulfonyloxy, Hydroximinoalkyl oder Alkoximinoalkyl mit jeweils 1 bis 6 Kohlenstoffatomen in den einzelnen Alkylteilen;  
Cycloalkyl mit 3 bis 6 Kohlenstoffatomen,  
in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propandiyl, 1,4-Butandiyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Halogen, Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und/oder Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 gleichen oder verschiedenen Halogenatomen.
- [0013] X<sup>1</sup> steht bevorzugt für Wasserstoff, Fluor, Chlor oder Brom.
- [0014] X<sup>2</sup> steht bevorzugt für Cyano, Fluor, Brom, Iod, Nitro, Formyl, Halogenalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen und 1 bis 9 Fluor, Chlor und/oder Bromatomen, Alkoxy carbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil, Alkylcarbonyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil, Hydroximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil oder für Alkoximinoalkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkoxyteil und 1 bis 4 Kohlenstoffatomen im Alkylteil.
- [0015] R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für Hydroxy, Amino, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, n-Pentyl, i-Pentyl, 1,2-Dimethylpropyl, oder  
R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für Methoxymethyl, 2-Methoxy-ethyl, Methylthiomethyl, 2-Methylthio-ethyl, Hydroximonomethyl, Methoximonomethyl, Acetyl methyl, 2-Hydroximino-propyl, 2-Methoximino-propyl, Allyl, 2-Methylprop-2-enyl, Propargyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1-(Trifluormethyl)-ethyl, 3,3,3-Trifluorpropyl,  
Cyclopropyloxy, Cyclobutyloxy, Cyclopentyloxy, Cyclohexyloxy, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy,  
Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, n-, i-, s- oder t-Butylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Trifluorethylamino, Cyclohexylmethylamino, 2-Cyanethylamino, Allyl amino, 1-Cyclopropylethylamino, Cyclopropylamino, Cyclobutylamino, Cyclopentylamino, Cyclohexylamino, 1-Methylethylidenamino,  
für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor und/oder Methyl substituiertes Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiamorpholinyl, Piperazinyl oder  
für gegebenenfalls substituiertes Benzyloxy, Pyridylmethoxy oder Thiazoloylmethoxy,  
oder

R<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für (2,2-Dichlorcyclopropyl)methyl, (2-Furyl)-methyl, (2-Tetrahydrofuryl)methyl, (2-Tetrahydropyranyl)methyl, 1,2-Dimethylpropyl, 1,3-Dioxolan-2-ylmethyl, 1-Cyclopropylethyl, 2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl, 2,4-Dichlorbenzyloxy, 2,6-Dichlorbenzyloxy, 2-Chlorbenzyloxy, 2-Fluorcyclopropyl, 2-Hexahydronaphthalen-1-oxo-1-yl, 2-Thienylmethyl, 2-Trifluormethylcyclohexyl, 3-(Dimethylamino)-propyl, 3,5-bis-Trifluormethylcyclohexyl, 3,5-Dichlorbenzyloxy, 3-Aminopropyl, 3-Chlorbenzyloxy, 3-Trifluormethylbenzyloxy, 3-Trifluormethylcyclohexyl, 3,5-(Bis-trifluormethyl)cyclohexyl, 2-Trifluormethyl-cyclohexyl, 4-Trifluormethyl-cyclohexyl, 4-Chlorbenzyloxy, 4-Fluorbenzyloxy, 4-Trifluormethylbenzyloxy, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, -C(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-COCH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>2</sub>OH)-COOCH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH(O-CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH=CH<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-O-CH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-OH, -CH(CH<sub>3</sub>)-COOCH<sub>3</sub>, -CH(CH<sub>3</sub>)-COO-t-butyl, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)=CH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-C(CH<sub>3</sub>)<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>CH(OCH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Cl, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-N(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>, -CH<sub>2</sub>-CN, -CH<sub>2</sub>-COOC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>, -CH<sub>2</sub>-COOCH<sub>3</sub>, i-Butoxy, -NH-CH<sub>2</sub>-CF<sub>2</sub>-CHF<sub>2</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CF<sub>3</sub>, -NH-CH<sub>2</sub>-CH(CH<sub>3</sub>)<sub>2</sub>, Methoxy, Ethoxy, i-Propoxy, t-Butoxy oder -O-CH(CH<sub>3</sub>)-CH<sub>2</sub>-CH<sub>3</sub>,

wobei die zuvor genannten Thiazolyl- und Pyridyl-Reste im Falle von Thiazolyl einfach oder zweifach und im Falle von Pyridyl einfach bis dreifach, jeweils gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Brom, Methoxy, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, n-, i-, s- oder t-Butoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Dichlorfluormethylthio, Trifluormethylthio und/oder Phenyl, und wobei die zuvor genannten Benzyloxy-Reste im Phenylteil einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch

Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl, in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propanediyl, Methylenedioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylenedioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.

[0016] R<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxymethyl, 2-Methoxy-ethyl, Methylthiomethyl, 2-Methylthio-ethyl, Hydroximinomethyl, Methoximinomethyl, Acetyl-methyl, 2-Hydroxyimino-propyl, 2-Methoxyimino-propyl, Allyl, Propargyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1-(1,1,1-Trifluormethyl)ethyl, Cyclopropylmethylethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl oder Cyclohexylmethyl.

[0017] R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen besonders bevorzugt gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an welches sie gebunden sind, für 1-Pyrrolinyl, 3-Pyrrolinyl, Pyrrolidinyl, Dihydropyridinyl, Piperidinyl, Pyrazolinyl, Pyrazolidinyl, Imidazolinyl, Imidazolidinyl, 1,2-Diazinan-yl, 1,3-Diazinan-yl, Piperazinyl, Oxazolinyl, Oxazolidinyl, Isoxazolyl, Isoxazolidinyl, Tetrahydro-pyridazinyl, Dihydrooxazinyl, Morpholinyl, Thiazolinyl, Thiazolidinyl oder Thiomorpholinyl, wobei die genannten Heterocyclen substituiert sein können durch

Fluor, Chlor, Brom, Cyan, Nitro, Amino, Hydroxy, Formyl, Carboxy, Carbamoyl, Thiocabamoyl, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl oder Ethylsulfonyl, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluormethoxy, Trifluormethoxy, Difluorchlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorchlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetyloxa, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Methylsulfonyloxy, Ethylsulfonyloxy, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl,

durch einen aneliierten Phenylring oder

durch eine Methandiyil- oder Ethandiyil-Brücke

oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> stehen besonders bevorzugt gemeinsam für eine Gruppierung der Formel

5

10

15

20

25

30

35

40

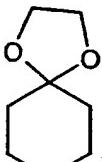
45

50

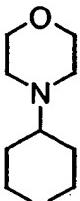
55

60

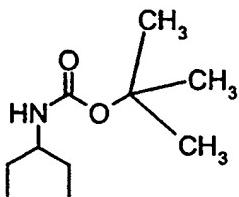
65



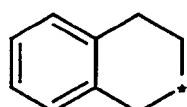
10 A-1



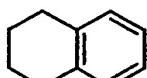
A-2



20 A-3



A-4



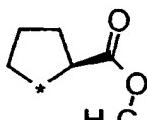
A-5



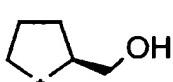
A-6



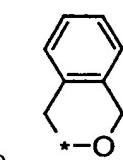
A-7



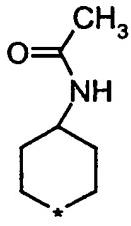
35 A-8



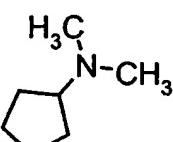
A-9



45 A-10



A-11



A-12

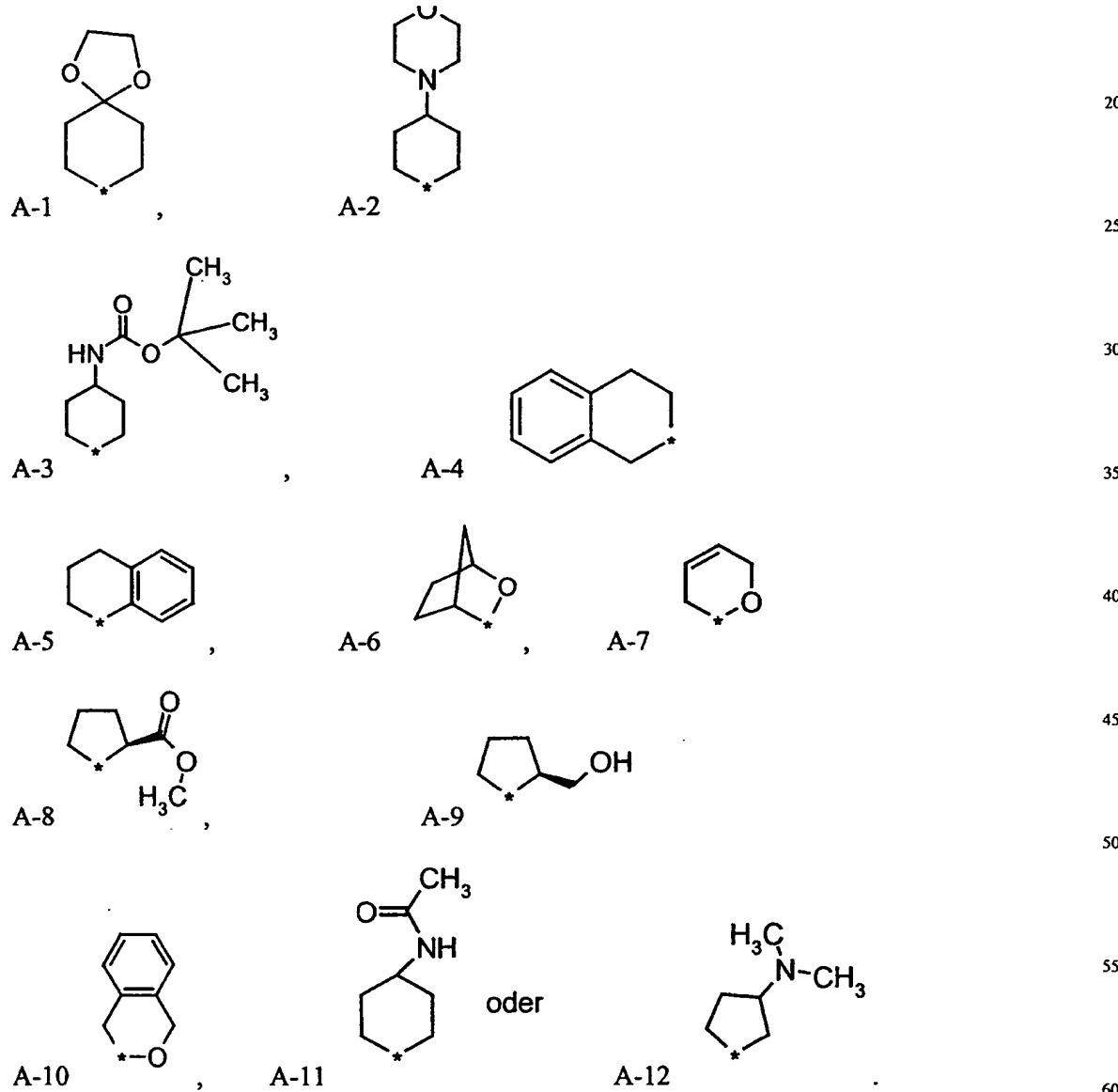
- [0018] In diesen Gruppierungen ist die mit dem Stickstoffatom verbundene Stelle jeweils durch \* bezeichnet.  
 [0019] R<sup>3</sup> steht besonders bevorzugt für Phenyl, das einfach bis dreifach, gleichartig oder verschieden substituiert sein kann durch  
 50 Fluor, Chlor, Brom, Cyano, Nitro, Formyl, Methyl, Ethyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, Methoxy, Ethoxy, n- oder i-Propoxy, Methylthio, Ethylthio, n- oder i-Propylthio, Methylsulfinyl, Ethylsulfinyl, Methylsulfonyl, Ethylsulfonyl, Allyloxy, Propargyloxy, Trifluormethyl, Trifluorethyl, Difluoromethoxy, Trifluormethoxy, Difluorochlormethoxy, Trifluorethoxy, Difluormethylthio, Difluorochlormethylthio, Trifluormethylthio, Trifluormethylsulfinyl, Trifluormethylsulfonyl, Trichlorethinyloxy, Trifluorethinyloxy, Chlorallyloxy, Iodpropargyloxy, Methylamino, Ethylamino, n- oder i-Propylamino, Dimethylamino, Diethylamino, Acetyl, Propionyl, Acetoxy, Methoxycarbonyl, Ethoxycarbonyl, Hydroximinomethyl, Hydroximinoethyl, Methoximinomethyl, Ethoximinomethyl, Methoximinoethyl, Ethoximinoethyl, Cyclopropyl, Cyclobutyl, Cyclopentyl oder Cyclohexyl,  
 55 in 2,3-Position verknüpftes 1,3-Propanediyl, Methylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-O-) oder 1,2-Ethylendioxy (-O-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-O-), wobei diese Reste einfach oder mehrfach, gleichartig oder verschieden substituiert sein können durch Fluor, Chlor, Methyl,  
 60 Ethyl, n-Propyl, i-Propyl und/oder Trifluormethyl.  
 [0020] X<sup>1</sup> steht besonders bevorzugt für Wasserstoff, Fluor oder Chlor.  
 [0021] X<sup>2</sup> steht besonders bevorzugt für Cyano, Fluor, Chlor, Formyl, Trifluormethyl, Methoxycarbonyl, Methylcarbonyl, Hydroximinomethyl oder Methoximinomethyl.  
 [0022] R<sup>3</sup> steht ganz besonders bevorzugt für 2,4- oder 2,6-disubstituiertes Phenyl, oder für 2-substituiertes Phenyl  
 65 oder für 2,4,6-trisubstituiertes Phenyl.  
 [0023] Eine ganz besonders bevorzugte Gruppe sind Verbindungen der Formel (I), in welcher  
 R<sup>1</sup> für Amino, Hydroxy, Methyl, Ethyl, n-Propyl, i-Propyl, n-Butyl, i-Butyl, s-Butyl, t-Butyl, 1,2-Dimethyl-propyl, 2,2-Dimethyl-propyl, Trifluormethyl, 2,2,2-Trifluormethyl, 2,2-Difluorethyl, 2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl, 3,3,3-Trifluor-

# DE 102 23 917 A 1

propyl, 2,2,2-Trifluor-1,1-dimethyl-ethyl, 3-Methyl-butyl, Allyl, 2-Methyl-prop-2-enyl, 2-Methoxyethyl, 2,2-Dimethoxy-ethyl, Cyclopropyl, Cyclopentyl, Cyclohexyl, 2-Fluorcyclopropyl, 2-Trifluormethyl-cyclohexyl, 3-Trifluormethyl-cyclohexyl, 4-Trifluormethyl-cyclohexyl, 3,5-Ditrifluormethyl-cyclohexyl, Cyclopropyl-methyl, Dichlorcyclopropyl-methyl, 1-Cyclohexyl-ethyl, 2-Furyl-methyl, 2-Tetrahydrofuryl-methyl, 2-Thienyl-methyl, 1,3-Dioxolan-2-yl-methyl, Propargyl, Methoxycarbonylmethyl, Ethoxycarbonylmethyl, 2-Amino-ethyl, 3-Aminopropyl, 2-Dimethylaminoethyl, Cyanomethyl, 2-Cyano-ethyl, 2-Vinylxy-ethyl, Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl oder Piperazinyl steht,

R<sup>2</sup> für Wasserstoff, Methyl, Ethyl, n- oder i-Propyl, n-, i-, s- oder t-Butyl, Allyl, Propargyl, 2,2,2-Trifluorethyl, 1-(1,1,1-Trifluormethyl)ethyl, Cyclopropylmethyl, Cyclobutylmethyl, Cyclopentylmethyl, Cyclohexylmethyl oder Cyclopropyl steht oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, für jeweils gegebenenfalls einfach oder zweifach, gleichartig oder verschieden durch Fluor, Chlor, Brom, Hydroxy, Methyl, Ethyl, Trifluormethyl, Methylcarbonyl, Methylcarbonylamino oder Methoxycarbonyl substituiertes Pyrrolidinyl, Piperidinyl, Morpholinyl, Thiomorpholinyl, Piperazinyl, 5-Methyl-3,6-dihydro-1(2H)-pyridinyl, 5-Ethyl-3,6-dihydro-1-(2H)-pyridinyl oder Tetrahydro-1-(2H)-pyridazinyl stehen oder für eine Gruppierung der Formel



stehen,

R<sup>3</sup> für einfach bis dreifach in 2-, 4- und/oder 6-Position durch Fluor und/oder Chlor substituiertes Phenyl steht,

X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Chlor steht und

X<sup>2</sup> für Cyano oder Chlor steht.

[0024] Die zuvor genannten Reste-Definitionen können untereinander in beliebiger Weise kombiniert werden. Außerdem können auch einzelne Bedeutungen entfallen.

[0025] Bevorzugte erfindungsgemäße Verbindungen sind auch Additionsprodukte aus Säuren und denjenigen Pyrazo-

lopyrimidinen der Formel (I), in denen

$R^1$  für Amino steht und

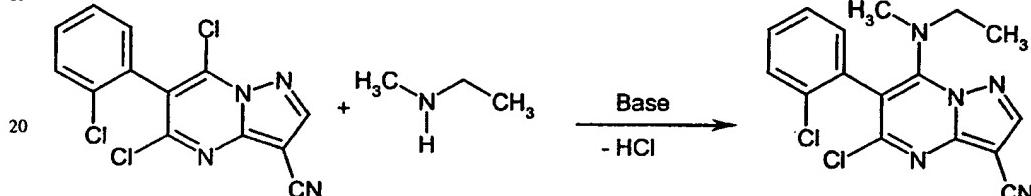
$R^2$ ,  $R^3$ ,  $X^1$  und  $X^2$  diejenigen Bedeutungen haben, die für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

- [0026] Zu den Säuren, die addiert werden können, gehören vorzugsweise Halogenwasserstoffsäuren, wie z. B. die Chlorwasserstoffsäure und die Bromwasserstoffsäure, insbesondere die Chlorwasserstoffsäure, ferner Phosphorsäure, Salpetersäure, mono- und bifunktionelle Carbonsäuren und Hydroxycarbonsäuren, wie z. B. Essigsäure, Maleinsäure, Bernsteinsäure, Fumarsäure, Weinsäure, Zitronensäure, Salicylsäure, Sorbinsäure und Milchsäure, sowie Sulfonsäuren, wie z. B. p-Toluolsulfinsäure, 1,5-Naphthalindisulfinsäure, Saccharin und Thiosaccharin.

- [0027] Die oben aufgeführten allgemein oder in Vorzugsbereichen angegebenen Restedefinitionen gelten sowohl für die Endprodukte der Formel (I) als auch entsprechend für die jeweils zur Herstellung benötigten Ausgangsstoffe bzw. Zwischenprodukte.

[0028] Verwendet man 3-Cyano-5,7-dichlor-6-(2-chlorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin und Methyl-ethyl-amin als Ausgangsstoffe, so kann der Verlauf des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) durch das folgende Formelschema veranschaulicht werden.

15



20

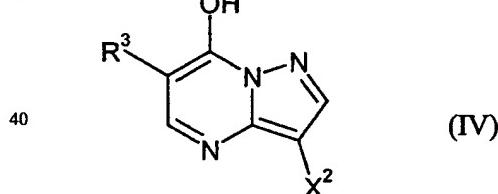
[0029] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Halogenpyrazolo-pyrimidine sind durch die Formel (II) allgemein definiert. In dieser Formel (II) haben  $R^3$ ,  $X^1$  und  $X^2$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.  $Y^1$  steht vorzugsweise ihr Fluor, Chlor oder Brom, besonders bevorzugt für Fluor oder Chlor.

[0030] Die Halogenpyrazolopyrimidine der Formel (II) sind neu. Auch diese Stoffe eignen sich zur Bekämpfung von Schädlingen, insbesondere zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen.

[0031] Die Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel (II) lassen sich herstellen, indem man

b) Hydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel

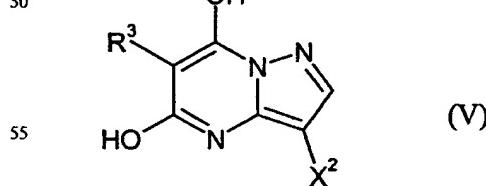
35



40

in welcher  
 $R^3$  und  $X^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt,  
oder  
c) Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel

50



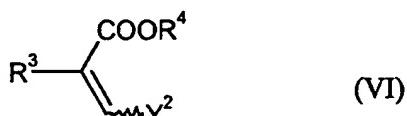
55

in welcher  
 $R^3$  und  $X^2$  die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umgesetzt.

[0032] Die zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (b) als Ausgangsstoffe benötigten Hydroxy-pyrazolopyrimidine sind durch die Formel (IV) allgemein definiert. In dieser Formel haben  $R^3$  und  $X^2$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

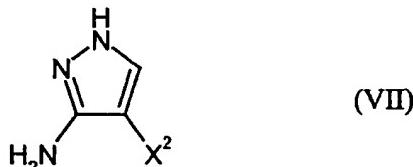
[0033] Auch die Hydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel (IV) sind bisher noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man

## d) Acrylsäureester der Formel



5

in welcher  
 $\text{R}^3$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
 $\text{R}^4$  für Alkyl steht und  
 $\text{Y}^2$  für Alkoxy oder Dialkylamino steht,  
mit Aminopyrazolen der Formel



10

15

20

in welcher  
 $\text{X}^2$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base umsetzt.

25

30

35

[0034] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Ausgangsstoffe benötigten Acrylsäureester sind durch die Formel (VI) allgemein definiert. In dieser Formel hat  $\text{R}^3$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden.  $\text{R}^4$  steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl.  $\text{Y}^2$  steht vorzugsweise für Alkoxy mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen oder für Dialkylamino mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen in jeder Alkylgruppe. Besonders bevorzugt steht  $\text{Y}^2$  für Methoxy, Ethoxy oder für Dimethylamino.

[0035] Die Acrylsäureester der Formel (VI) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. EP-A 0 165 448).

[0036] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) als Reaktionskomponenten benötigten Aminopyrazole sind durch die Formel (VII) allgemein definiert. In dieser Formel hat  $\text{X}^2$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Substituenten als bevorzugt genannt wurden.

[0037] Die Aminopyrazole der Formel (VII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. Tetrahedron Lett. 21, 2029–2031 (1967); Liebigs Ann. Chem. 707, 141–146 (1967) und Monatsh. Chem. 1998, 1329 (12), 1313–1318).

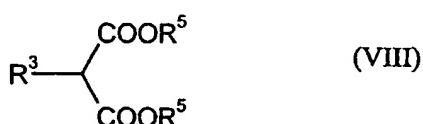
40

[0038] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (c) als Ausgangsstoffe benötigten Dihydroxy-pyrazolo-pyrimidine sind durch die Formel (V) allgemein definiert. In dieser Formel haben  $\text{R}^3$  und  $\text{X}^2$  vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diese Reste als bevorzugt genannt wurden.

[0039] Auch die Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel (V) sind bisher noch nicht bekannt. Sie lassen sich herstellen, indem man

45

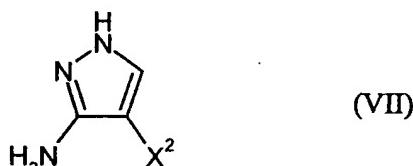
## e) Malonester der Formel



50

in welcher  
 $\text{R}^3$  die oben angegebenen Bedeutung hat und  
 $\text{R}^5$  für Alkyl steht,  
mit Aminopyrazolen der Formel

55



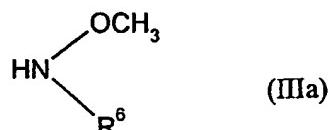
60

65

in welcher  
 $\text{X}^2$  die oben angegebene Bedeutung hat

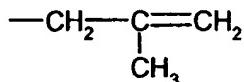
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base umsetzt.

- [0040] Die bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) als Ausgangsstoffe benötigten Malonester sind durch die Formel (VIII) allgemein definiert. In dieser Formel hat R<sup>3</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Stoffe der Formel (I) für diesen Rest als bevorzugt genannt wurden. R<sup>5</sup> steht vorzugsweise für Alkyl mit 1 bis 4 Kohlenstoffatomen, besonders bevorzugt für Methyl oder Ethyl.
- [0041] Die Malonester der Formel (VIII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen (vgl. US-A 6 156 925).
- [0042] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Diisopropylether, Methyl-t-butylether, Methyl-t-Amylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Dieethoxyethan oder Anisol; Nitrile, wie Acetonitril, Propionitril, n- oder i-Butyronitril oder Benzonitril; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformamid, N-Methylpyrrolidon oder Hexamethylphosphorsäuretriamid; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäure-ethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole, wie Methanol, Ethanol, n- oder i-Propanol, n-, i-, sek- oder tert-Butanol, Ethanol, Propan-1,2-diol, Ethoxyethanol, Methoxyethanol, Diethylenglykolmono-methylether, Diethylenglykmonoethylether; Amine, wie Tri-n-butylamin oder Carbonsäuren, wie Essigsäure.
- [0043] Als starke Basen kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) vorzugsweise Erdalkalimetall- oder Alkalimetall-hydride oder -alkoholate sowie Alkalimetallamide in Frage. Beispielhaft genannt seien Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat und Kalium-tert.-butylat.
- [0044] Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) sowie auch bei der Durchführung der anderen erfindungsgemäßen Verfahren arbeitet man im Allgemeinen unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem Druck oder, – sofern keine leicht flüchtigen Reaktionskomponenten enthalten sind –, unter verminderter Druck zu arbeiten.
- [0045] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (d) und (e) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei Abwesenheit von Basen arbeitet man im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 100°C und 250°C, vorzugsweise zwischen 120°C und 200°C. Bei Anwesenheit von Basen arbeitet man im Allgemeinen bei Temperaturen zwischen 20°C und 120°C, vorzugsweise zwischen 20°C und 80°C.
- [0046] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (d) setzt man auf 1 Mol an Acrylsäureester der Formel (VI) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 8 Mol an Aminopyrazol der Formel (VII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- [0047] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (e) setzt man auf 1 Mol an Malonester der Formel (VIII) im Allgemeinen 1 bis 15 Mol, vorzugsweise 1 bis 8 Mol an Aminopyrazol der Formel (VII) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- [0048] Als Halogenierungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) jeweils alle üblichen Reagenzien in Betracht, die für einen Austausch von an Kohlenstoff gebundene Hydroxygruppen gegen Halogen geeignet sind. Vorzugsweise verwendbar sind Phosphortrichlorid, Phosphortribromid, Phosphorpentachlorid, Phosphoroxychlorid, Phosgen, Thionylchlorid, Thionylbromid oder deren Gemische. Die entsprechenden Fluor-Verbindungen der Formel (II) lassen sich aus den Chlor- oder Brom-Verbindungen durch Umsetzung mit Kaliumfluorid herstellen.
- [0049] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) jeweils alle für derartige Halogenierungen üblichen organischen Solventien in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, Dichlorethan oder Trichlorethan.
- [0050] Als Verdünnungsmittel kann aber auch das Halogenierungsmittel selbst oder ein Gemisch aus Halogenierungsmittel und einem der genannten Verdünnungsmittel dienen.
- [0051] Die Reaktionstemperatur können bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahren (b) und (c) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 20°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 40°C und 120°C.
- [0052] Bei der Durchführung der erfindungsgemäßen Verfahrens (b) und (c) setzt man auf 1 Mol an Hydroxypyrazolopyrimidin der Formel (N) bzw. an Dihydroxy-pyrazolopyrimidin der Formel (V) jeweils einen Überschuß an Halogenierungsmittel ein. Die Aufarbeitung erfolgt jeweils nach üblichen Methoden.
- [0053] Die weiterhin zur Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) als Ausgangsstoffe benötigten Amine sind durch die Formel (III) allgemein definiert. In dieser Formel haben R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> vorzugsweise diejenigen Bedeutungen, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) für R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> als bevorzugt angegeben wurden.
- [0054] Die Amine der Formel (III) sind teilweise bekannt.
- [0055] Neu sind Amine der Formel



5

in welcher  
 $\text{R}^6$  für Isobutyl, 2-Methoxyethyl oder für



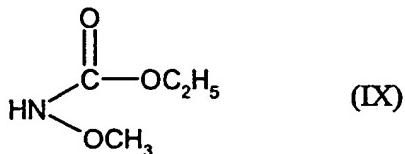
10

steht.

[0056] Die Amine der Formel (IIIa) lassen sich herstellen, indem man

15

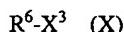
f) in einer ersten Stufe N-Methoxycarbaminsäure-ethylester der Formel



20

mit Halogenverbindungen der Formel

25



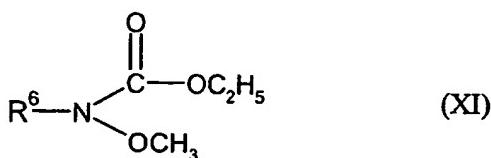
in welcher

$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat und

30

$\text{X}^3$  für Brom oder Iod steht,

in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die entstehenden Carbamate der Formel



35

in welcher

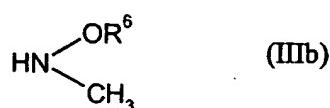
$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat,

in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umsetzt.

40

[0057] Neu sind auch Amine der Formel

45



50

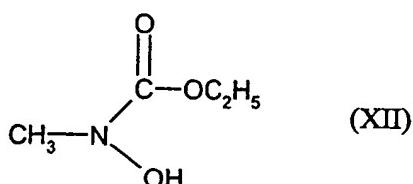
in welcher

$\text{R}^6$  die oben angegebenen Bedeutungen hat.

[0058] Die Amine der Formel (IIIb) lassen sich herstellen, indem man

g) in einer ersten Stufe N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester der Formel

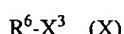
55



60

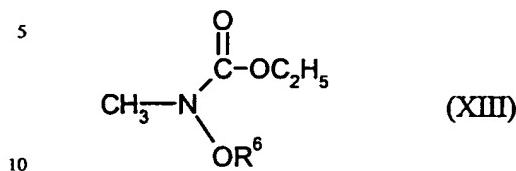
mit Halogenverbindungen der Formel

65

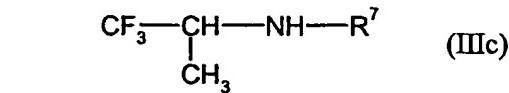


in welcher

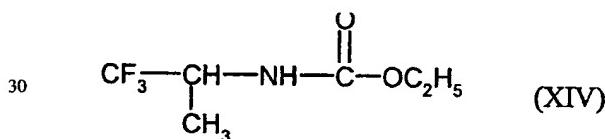
R<sup>6</sup> und X<sup>3</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die entstehenden Carbamate der  
Formel



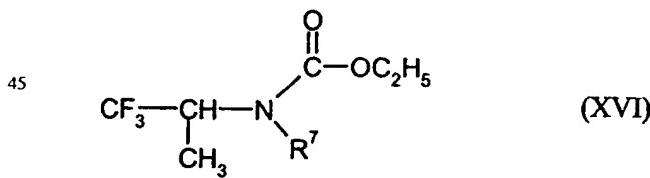
15 in welcher  
R<sup>6</sup> die oben angegebenen Bedeutungen hat,  
in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umsetzt.  
Neu sind auch Trifluorisopropylamine der Formel



25 [0059] Die Trifluorisopropylamine der Formel (IIIc) lassen sich herstellen, indem man  
h) in einer ersten Stufe N-Trifluorisopropyl-carbaminsäure-ethylester der Formel



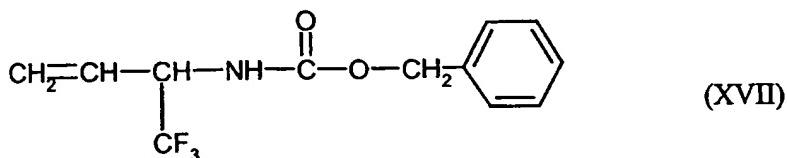
35 mit Halogenverbindungen der Formel  
R<sup>7</sup>-X<sup>3</sup> (XV)  
40 in welcher  
R<sup>7</sup> und X<sup>3</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
in Gegenwart einer Base und in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt und die entstehenden Carbamate der  
Formel



50 in welcher  
R<sup>7</sup> die oben angegebenen Bedeutungen hat,  
in einer zweiten Stufe mit Kaliumhydroxid in Gegenwart von Ethanol und Wasser umsetzt.

55 [0060] Neu ist schließlich auch das 3-Trifluor-methyl-3-amino-propen der Formel  
 $\text{H}_2\text{C}=\text{CH}-\text{CH}(\text{CF}_3)-\text{NH}_2$   
(III-4)

60 [0061] Das 3-Trifluormethyl-3-amino-propen der Formel (III-4) lässt sich herstellen, indem man  
i) das Carbamat der Formel



5

mit wässriger Salzsäure umsetzt.

[0062] Die bei der Durchführung der Verfahren (f)–(h) als Ausgangsstoffe benötigten Verbindungen der Formeln (IX), (X), (XII), (XIV), (XV) und (XVII) sind bekannt oder lassen sich nach bekannten Methoden herstellen. 10

[0063] Bei der Durchführung der ersten Stufe der erfundungsgemäßen Verfahren (f), (g) und (h) kommen jeweils alle für derartige Umsetzungen üblichen anorganischen und organischen Säureakzeptoren in Frage. 15

[0064] Vorzugsweise verwendbar sind Erdalkalimetall- oder Alkalimetallhydride, -hydroxide, -amide, -alkoholate, -acetate, -carbonate oder -hydrogencarbonate, wie beispielsweise Natriumhydrid, Natriumamid, Natrium-methylat, Natrium-ethylat, Kalium-tert.-butylat, Natriumhydroxid, Kaliumhydroxid, Natriumacetat, Kaliumacetat, Calciumacetat, Natriumcarbonat, Kaliumcarbonat, Kaliumhydrogencarbonat und Natriumhydrogencarbonat, und außerdem Ammonium-Verbindungen, wie Ammoniumhydroxid, Ammoniumacetat und Ammoniumcarbonat. Als organische Basen seien genannt: tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU). 20

[0065] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung der ersten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) jeweils alle üblichen inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind Ether, wie Diethylether, Di-oxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan, 1,2-Diethoxyethan oder Anisol; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid, N-Methylformanilid oder N-Methylpyrrolidon; Sulfone, wie Sulfolan; Alkohole wie Methanol, Ethanol, Isopropanol, tert.Butanol, n-Butanol. 25

[0066] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung der ersten Stufe der Verfahren (f) (g), und (h) jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 100°C. 30

[0067] Bei der Durchführung der ersten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) arbeitet man im allgemeinen jeweils unter Atmosphärendruck. Es ist jedoch auch möglich, unter erhöhtem Druck oder, sofern keine niedrig siedenden Komponenten an der Umsetzung beteiligt sind, unter verminderter Druck zu arbeiten. 35

[0068] Bei der Durchführung der ersten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) setzt man

- auf 1 mol an N-Methoxy-carbaminsäure-ethylester der Formel (IX) im Allgemeinen 0,5 bis 1,5 mol, vorzugsweise 1 bis 5 mol an Halogenverbindung der Formel (X) ein, bzw.
- auf 1 mol an N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester der Formel (XII) im Allgemeinen 0,5 bis 15 mol, vorzugsweise 1 bis 5 mol an Halogenverbindung der Formel (X) ein, bzw.
- auf 1 mol an N-Trifluorisopropyl-carbaminsäure-ethylester der Formel (XIV) im Allgemeinen 0,5 bis 15 mol, vorzugsweise 1 bis 5 mol an Halogenverbindung der Formel (XV) ein. 40

[0069] Die Aufarbeitung erfolgt jeweils nach üblichen Methoden, beispielsweise durch Extraktion und anschließende Trocknung oder durch Fällung mit anschließender Filtration und Trocknung. Gegebenenfalls noch vorhandene Verunreinigungen können nach üblichen Methoden entfernt werden. 45

[0070] Die bei der Durchführung der ersten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) als Zwischenprodukte erhaltenen Verbindungen der Formeln (XI), (XIII) und (XVI) sind neu. 50

[0071] Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) können die Reaktionstemperaturen jeweils innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 100°C, vorzugsweise zwischen 10°C und 80°C. 55

[0072] Auch bei der Durchführung der zweiten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) arbeitet man im Allgemeinen jeweils unter Atmosphärendruck. Es ist jedoch wiederum möglich, jeweils auch unter erhöhtem Druck oder, sofern die zu isolierenden Produkte keine sehr niedrigen Siedepunkte aufweisen, unter verminderter Druck zu arbeiten. 60

[0073] Bei der Durchführung der zweiten Stufe der Verfahren (f), (g) und (h) setzt man auf 1 mol an einer Verbindung der Formel (XI), (XIII) der (XVI) jeweils bis zu 10 mol an Kaliumhydroxid ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden. Dabei werden die Amine zweckmäßigerweise im Allgemeinen durch Hinzufügen von Säure, vorzugsweise wässriger Salzsäure, in Form ihrer Salze isoliert. 65

[0074] Bei der Durchführung des Verfahrens (i) können die Reaktionstemperaturen ebenfalls in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 10°C und 150°C, vorzugsweise bei Rückflusstemperatur. 70

[0075] Im Allgemeinen arbeitet man bei der Durchführung des Verfahrens (i) unter Atmosphärendruck. Es ist aber auch möglich, unter erhöhtem Druck zu arbeiten. 75

[0076] Bei der Durchführung des Verfahrens (i) setzt man auf 1 mol an Carbamat der Formel (XVI) einem Überschuss, vorzugsweise bis zu 10 mol an wässriger Salzsäure ein. Die Aufarbeitung erfolgt wiederum nach üblichen Methoden. 80

[0077] Als Verdünnungsmittel kommen bei der Durchführung des erfundungsgemäßen Verfahrens (a) alle üblichen, inerten organischen Solventien in Betracht. Vorzugsweise verwendbar sind aliphatische, alicyclische oder aromatische Kohlenwasserstoffe, wie Petrolether, Hexan, Heptan, Cyclohexan, Methylcyclohexan, Benzol, Toluol, Xylool oder Decalin; halogenierte Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzol, Dichlorbenzol, Dichlormethan, Chloroform, Tetrachlormethan, 85

- Dichlorethan oder Trichlorethan; Ether, wie Diethylether, Disopropylether, Methyl-t-butylether, Dioxan, Tetrahydrofuran, 1,2-Dimethoxyethan oder 1,2-Diethoxyethan; Amide, wie N,N-Dimethylformamid, N,N-Dimethylacetamid oder N-Methylpyrrolidon; Ester wie Essigsäuremethylester oder Essigsäureethylester; Sulfoxide, wie Dimethylsulfoxid; Sulfone, wie Sulfolan.
- 5 [0078] Als Katalysatoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens alle für derartige Umsetzungen üblichen Reaktionsbeschleuniger in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Alkallimetallfluoride, wie Kaliumfluorid oder Caesiumfluorid.
- [0079] Als Säureakzeptoren kommen bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) alle für derartige Umsetzungen üblichen Säurebindemittel in Frage. Vorzugsweise verwendbar sind Ammoniak sowie tertiäre Amine, wie Trimethylamin, Triethylamin, Tributylamin, N,N-Dimethylanilin, N,N-Dimethyl-benzylamin, Pyridin, N-Methylpiperidin, N-Methylmorpholin, N,N-Dimethylaminopyridin, Diazabicyclooctan (DABCO), Diazabicyclononen (DBN) oder Diazabicycloundecen (DBU).
- 10 [0080] Die Reaktionstemperaturen können bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) in einem größeren Bereich variiert werden. Im Allgemeinen arbeitet man bei Temperaturen zwischen 0°C und 150°C, vorzugsweise bei Temperaturen zwischen 0°C und 80°C.
- [0081] Bei der Durchführung des erfindungsgemäßen Verfahrens (a) setzt man auf 1 mol an Halogen-pyrazolo-pyrimidin der Formel (II) im Allgemeinen 0,5 bis 10 mol, vorzugsweise 0,8 bis 2 mol an Amin der Formel (III) ein. Die Aufarbeitung erfolgt nach üblichen Methoden.
- 15 [0082] Zur Herstellung von Säureadditions-Salzen von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) kommen vorzugsweise diejenigen Säuren in Frage, die bereits im Zusammenhang mit der Beschreibung der erfindungsgemäßen Säureadditions-Salze als bevorzugte Säuren genannt wurden.
- [0083] Die Säureadditions-Salze der Verbindungen der Formel (I) können in einfacher Weise nach üblichen Salzbildungsmethoden, z. B. durch Lösen einer Verbindung der Formel (I) in einem geeigneten inerten Lösungsmittel und Hinzufügen der Säure, z. B. Chlorwasserstoffsäure, erhalten werden und in bekannter Weise, z. B. durch Abfiltrieren, isoliert und gegebenenfalls durch Waschen mit einem inerten organischen Lösungsmittel gereinigt werden.
- 20 [0084] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich bei guter Pflanzerverträglichkeit und günstiger Warmblütertoxizität zur Bekämpfung von tierischen Schädlingen, insbesondere Insekten, Spinnentieren und Nematoden, die in der Landwirtschaft, in Forsten, im Vorrats- und Materialschutz sowie auf dem Hygiene sektor vorkommen.
- [0085] Sie können vorzugsweise als Pflanzenschutzmittel eingesetzt werden. Sie sind gegen normal sensible und resi-
- 25 stente Arten sowie gegen alle oder einzelne Entwicklungsstadien wirksam. Zu den oben erwähnten Schädlingen gehören:
- Aus der Ordnung der Isopoda z. B. Oniscus asellus, Armadillidium vulgare, Porcellio scaber.
- Aus der Ordnung der Diplopoda z. B. Blaniulus guttulatus.
- Aus der Ordnung der Chilopoda z. B. Geophilus carpophagus, Scutigera spp.
- Aus der Ordnung der Symphyla z. B. Scutigerella immaculata.
- 30 Aus der Ordnung der Thysanura z. B. Lepisma saccharina.
- Aus der Ordnung der Collembola z. B. Onychiurus armatus.
- Aus der Ordnung der Orthoptera z. B. Acheta domesticus, Gryllotalpa spp., Locusta migratoria migratorioides, Melanoplus spp., Schistocerca gregaria.
- Aus der Ordnung der Blattaria z. B. Blatta orientalis, Periplaneta americana, Leucophaea maderae, Blattella germanica.
- 35 Aus der Ordnung der Dermaptera z. B. Forficula auricularia.
- Aus der Ordnung der Isoptera z. B. Reticulitermes spp.
- Aus der Ordnung der Phthiraptera z. B. Pediculus humanus corporis, Haematopinus spp., Linognathus spp., Trichodectes spp., Damalinia spp.
- Aus der Ordnung der Thysanoptera z. B. Hercinothrips femoralis, Thrips tabaci, Thrips palmi, Frankliniella accidentalis.
- 40 Aus der Ordnung der Heteroptera z. B. Eurygaster spp., Dysdercus intermedius, Piesma quadrata, Cimex lectularius, Rhodnius prolixus, Triatoma spp.
- Aus der Ordnung der Homoptera z. B. Aleurodes brassicae, Bemisia tabaci, Trialeurodes vaporariorum, Aphis gossypii, Brevicoryne brassicae, Cryptomyzus ribis, Aphis fabae, Aphis pomi, Eriosoma lanigerum, Hyalopterus arundinis, Phylloxera vastatrix, Pemphigus spp., Macrosiphum avenae, Myzus spp., Phorodon humuli, Rhopalosiphum padi, Empoasca spp., Euscelis bilobatus, Nephrotettix cincticeps, Lecanium corni, Saissetia oleae, Laodelphax striatellus, Nilaparvata lugens, Aonidiella aurantii, Aspidiotus hederae, Pseudococcus spp., Psylla spp.
- Aus der Ordnung der Lepidoptera z. B. Pectinophora gossypiella, Bupalus piniarius, Cheimatobia brumata, Lithocolletis blancarella, Hyponomeuta padella, Plutella xylostella, Malacosoma neustria, Euproctis chrysorrhoea, Lymantria spp., Bucculatrix thurberiella, Phyllocoptis citrella, Agrotis spp., Euxoa spp., Feltia spp., Earias insulana, Heliothis spp., 45 Mamestra brassicae, Panolis flammea, Spodoptera spp., Trichoplusia ni, Carposina pomonella, Pieris spp., Chilo spp., Pyrausta nubilalis, Ephestia kuehniella, Galleria mellonella, Tineola bisselliella, Tinea pellionella, Hofmannophila pseudospretella, Cacoecia podana, Capua reticulana, Choristoneura fumiferana, Clysia ambigua, Hornona magnanima, Tortrix viridana, Cnaphalocerus spp., Oulema oryzae.
- Aus der Ordnung der Coleoptera z. B. Anobium punctatum, Rhizopertha dominica, Bruchidius obtectus, Acanthoscelides obtectus, Hylotrupes bajulus, Agelastica alni, Leptinotarsa decemlineata, Phaedon cochleariae, Diabrotica spp., Psylliodes chrysocephala, Epilachna varivestis, Atomaria spp., Oryzaephilus surinamensis, Anthonomus spp., Sitophilus spp., Otiorrhynchus sulcatus, Cosmopolites sordidus, Ceuthorrhynchus assimilis, Hypera postica, Dermestes spp., Trogoderma spp., Anthrenus spp., Attagenus spp., Lycus spp., Meligethes aeneus, Ptinus spp., Niptus hololeucus, Gibbium psylloides, Tribolium spp., Tenebrio molitor, Agriotes spp., Conoderus spp., Melolontha melolontha, Amphimallon solstitialis, Costelytra zealandica, Lissorhoptrus oryzophilus.
- 50 Aus der Ordnung der Hymenoptera z. B. Diprion spp., Hoplocampa spp., Lasius spp., Monomorium pharaonis, Vespa spp.
- Aus der Ordnung der Diptera z. B. Aedes spp., Anopheles spp., Culex spp., Drosophila melanogaster, Musca spp., Fan-

nia spp., Calliphora erythrocephala, Lucilia spp., Chrysomyia spp., Cuterebra spp., Gasterophilus spp., Hypobosca spp., Stomoxys spp., Oestrus spp., Hypoderma spp., Tabanus spp., Tannia spp., Bibio hortulanus, Oscinella frit, Phorbia spp., Pegomyia hyoscyami, Ceratitis capitata, Dacus oleae, Tipula paludosa, Hylemyia spp., Liriomyza spp.

Aus der Ordnung der Siphonaptera z. B. Xenopsylla cheopis, Ceratophyllus spp.

Aus der Klasse der Arachnida z. B. Scorpio maurus, Latrodectus mactans, Acarus siro, Argas spp., Ornithodoros spp., Dermacentor gallinae, Eriophyes ribis, Phyllocoptes oleivora, Boophilus spp., Rhipicephalus spp., Amblyomma spp., Hyalomma spp., Ixodes spp., Psoroptes spp., Chorioptes spp., Sarcoptes spp., Tarsonemus spp., Bryobia praetiosa, Panonychus spp., Tetranychus spp., Hemitarsonemus spp., Brevipalpus spp.

[0086] Zu den pflanzenparasitären Nematoden gehören z. B. Pratylenchus spp., Radopholus similis, Ditylenchus dipsaci, Tylenchulus semipenetrans, Heterodera spp., Globodera spp., Meloidogyne spp., Aphelenchoides spp., Longidorus spp., Xiphinema spp., Trichodorus spp., Bursaphelenchus spp.

[0087] Die Wirkstoffe lassen sich mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von pflanzenschädigenden Insekten, wie beispielsweise gegen die Raupen der Kohlschabe (*Plutella maculipennis*), einsetzen.

[0088] Die erfindungsgemäßen Stoffe weisen auch eine starke mikrobizide Wirkung auf und können zur Bekämpfung von unerwünschten Mikroorganismen, wie Fungi und Bakterien, im Pflanzenschutz und im Materialschutz eingesetzt werden.

[0089] Fungizide lassen sich Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Plasmodiophoromycetes, Oomycetes, Chytridiomycetes, Zygomycetes, Ascomycetes, Basidiomycetes und Deuteromycetes einsetzen.

[0090] Bakterizide lassen sich im Pflanzenschutz zur Bekämpfung von Pseudomonadaceae, Rhizobiaceae, Enterobacteriaceae, Corynebacteriaceae und Streptomycetaceae einsetzen.

[0091] Beispielhaft aber nicht begrenzend seien einige Erreger von pilzlichen und bakteriellen Erkrankungen genannt, die unter die oben aufgezählten Oberbegriffe fallen:

Xanthomonas-Arten, wie beispielsweise *Xanthomonas campestris* pv. oryzae;

Pseudomonas-Arten, wie beispielsweise *Pseudomonas syringae* pv. lachrymans;

Erwinia-Arten, wie beispielsweise *Erwinia amylovora*;

Pythium-Arten, wie beispielsweise *Pythium ultimum*;

Phytophthora-Arten, wie beispielsweise *Phytophthora infestans*;

Pseudoperonospora-Arten, wie beispielsweise *Pseudoperonospora humuli* oder *Pseudoperonospora cubensis*;

Plasmopara-Arten, wie beispielsweise *Plasmopara viticola*;

Bremia-Arten, wie beispielsweise *Bremia lactucae*;

Peronospora-Arten, wie beispielsweise *Peronospora pisii* oder *P. brassicae*;

Erysiphe-Arten, wie beispielsweise *Erysiphe graminis*;

Sphaerotheca-Arten, wie beispielsweise *Sphaerotheca fuliginea*;

Podosphaera-Arten, wie beispielsweise *Podosphaera leucotricha*;

Venturia-Arten, wie beispielsweise *Venturia inaequalis*;

Pyrenophora-Arten, wie beispielsweise *Pyrenophora teres* oder *P. graminea* (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Cochliobolus-Arten, wie beispielsweise *Cochliobolus sativus* (Konidienform: Drechslera, Syn: Helminthosporium);

Uromyces-Arten, wie beispielsweise *Uromyces appendiculatus*;

Puccinia-Arten, wie beispielsweise *Puccinia recondita*;

Sclerotinia-Arten, wie beispielsweise *Sclerotinia sclerotiorum*;

Tilletia-Arten, wie beispielsweise *Tilletia caries*;

Ustilago-Arten, wie beispielsweise *Ustilago nuda* oder *Ustilago avenae*;

Pellicularia-Arten, wie beispielsweise *Pellicularia sasakii*;

Pyricularia-Arten, wie beispielsweise *Pyricularia oryzae*;

Fusarium-Arten, wie beispielsweise *Fusarium culmorum*;

Botrytis-Arten, wie beispielsweise *Botrytis cinerea*;

Septoria-Arten, wie beispielsweise *Septoria nodorum*;

Leptosphaeria-Arten, wie beispielsweise *Leptosphaeria nodorum*;

Cercospora-Arten, wie beispielsweise *Cercospora canescens*;

Alternaria-Arten, wie beispielsweise *Alternaria brassicæ*;

Pseudocercosporella-Arten, wie beispielsweise *Pseudocercosporella herpotrichoides*.

[0092] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe weisen auch eine sehr gute stärkende Wirkung in Pflanzen auf. Sie eignen sich daher zur Mobilisierung pflanzeneigener Abwehrkräfte gegen Befall durch unerwünschte Mikroorganismen.

[0093] Unter pflanzenstärkenden (resistenzinduzierenden) Stoffen sind im vorliegenden Zusammenhang solche Substanzen zu verstehen, die in der Lage sind, das Abwehrsystem von Pflanzen so zu stimulieren, daß die behandelten Pflanzen bei nachfolgender Inkulation mit unerwünschten Mikroorganismen weitgehende Resistenz gegen diese Mikroorganismen entfalten.

[0094] Unter unerwünschten Mikroorganismen sind im vorliegenden Fall phytopathogene Pilze, Bakterien und Viren zu verstehen. Die erfindungsgemäßen Stoffe können also eingesetzt werden, um Pflanzen innerhalb eines gewissen Zeitraumes nach der Behandlung gegen den Befall durch die genannten Schaderreger zu schützen. Der Zeitraum, innerhalb dessen Schutz herbeigeführt wird, erstreckt sich im allgemeinen von 1 bis 10 Tage, vorzugsweise 1 bis 7 Tage nach der Behandlung der Pflanzen mit den Wirkstoffen.

[0095] Die gute Pflanzenverträglichkeit der erfindungsgemäßen Wirkstoffe in den zur Bekämpfung von Pflanzenkrankheiten notwendigen Konzentrationen erlaubt eine Behandlung von oberirdischen Pflanzenteilen, von Pflanz- und Saatgut, und des Bodens.

[0096] Dabei lassen sich die erfindungsgemäßen Wirkstoffe mit besonders gutem Erfolg zur Bekämpfung von Getreidekrankheiten, wie beispielsweise gegen Fusarium-Arten, von Krankheiten im Wein-, Obst- und Gemüseanbau, wie bei-

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

- spielsweise gegen Botrytis-, Venturia-, Alternaria-Arten, oder von Reiskrankheiten, wie beispielsweise gegen Pyricularia-Arten, einsetzen.
- [0097] Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe eignen sich auch zur Steigerung des Ernteertrages. Sie sind außerdem mindertoxisch und weisen eine gute Pflanzenverträglichkeit auf.
- 5 [0098] Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können gegebenenfalls in bestimmten Konzentrationen und Aufwandmengen auch als Herbizide sowie zur Beeinflussung des Pflanzenwachstums verwendet werden. Sie lassen sich gegebenenfalls auch als Zwischen- und Vorprodukte für die Synthese weiterer Wirkstoffe einsetzen.
- [0099] Mit den erfundungsgemäßen Wirkstoffen können Pflanzen und Pflanzenteile behandelt werden. Unter Pflanzen werden hierbei alle Pflanzen und Pflanzenpopulationen verstanden, wie erwünschte und unerwünschte Wildpflanzen 10 oder Kulturpflanzen (einschließlich natürlich vorkommender Kulturpflanzen). Kulturpflanzen können Pflanzen sein, die durch konventionelle Züchtungs- und Optimierungsmethoden oder durch biotechnologische und gentechnologische Methoden oder Kombinationen dieser Methoden erhalten werden können, einschließlich der transgenen Pflanzen und einschließlich der durch Sortenschutzrechte schützbaren oder nicht schützbaren Pflanzensorten. Unter Pflanzenteilen sollen alle oberirdischen und unterirdischen Teile und Organe der Pflanzen, wie Sproß, Blatt, Blüte und Wurzel verstanden werden, wobei beispielhaft Blätter, Nadeln, Stengel, Stämme, Blüten, Fruchtkörper, Früchte und Samen sowie Wurzeln, Knollen und Rhizome aufgeführt werden. Zu den Pflanzenteilen gehört auch Erntegut sowie vegetatives und generatives Vermehrungsmaterial, beispielsweise Stecklinge, Knollen, Rhizome, Ableger und Samen.
- [0100] Die Behandlung der Pflanzen und Pflanzenteile mit den erfundungsgemäßen Wirkstoffen erfolgt direkt oder durch Einwirkung auf deren Umgebung, Lebensraum oder Lagerraum nach den üblichen Behandlungsmethoden, z. B. 15 durch Tauchen, Sprühen, Verdampfen, Vernebeln, Streuen, Aufstreichen und bei Vermehrungsmaterial, insbesondere bei Samen, weiterhin durch ein- oder mehrschichtiges Umhüllen.
- [0101] Im Materialschutz lassen sich die erfundungsgemäßen Stoffe zum Schutz von technischen Materialien gegen Befall und Zerstörung durch unerwünschte Mikroorganismen einsetzen.
- [0102] Unter technischen Materialien sind im vorliegenden Zusammenhang nichtlebende Materialien zu verstehen, die 20 für die Verwendung in der Technik zubereitet worden sind. Beispielsweise können technische Materialien, die durch erfundungsgemäße Wirkstoffe vor mikrobieller Veränderung oder Zerstörung geschützt werden sollen, Klebstoffe, Leime, Papier und Karton, Textilien, Leder, Holz, Anstrichmittel und Kunststoffartikel, Kühlschmierstoffe und andere Materialien sein, die von Mikroorganismen befallen oder zersetzt werden können. Im Rahmen der zu schützenden Materialien 25 seien auch Teile von Produktionsanlagen, beispielsweise Kühlwasserkreisläufe, genannt, die durch Vermehrung von Mikroorganismen beeinträchtigt werden können. Im Rahmen der vorliegenden Erfindung seien als technische Materialien vorzugsweise Klebstoffe, Leime, Papiere und Kartone, Leder, Holz, Anstrichmittel, Kühlschmiermittel und Wärmeübertragungsflüssigkeiten genannt, besonders bevorzugt Holz.
- [0103] Als Mikroorganismen, die einen Abbau oder eine Veränderung der technischen Materialien bewirken können, 30 seien beispielsweise Bakterien, Pilze, Hefen, Algen und Schleimorganismen genannt. Vorzugsweise wirken die erfundungsgemäßen Wirkstoffe gegen Pilze, insbesondere Schimmelpilze, holzverfärbende und holzzerstörende Pilze (Basidiomyceten) sowie gegen Schleimorganismen und Algen.
- [0104] Es seien beispielsweise Mikroorganismen der folgenden Gattungen genannt:
- Alternaria, wie Alternaria tenuis,  
Aspergillus, wie Aspergillus niger,  
40 Chaetomium, wie Chaetomium globosum,  
Coniophora, wie Coniophora puteana,  
Lentinus, wie Lentinus tigrinus,  
Penicillium, wie Penicillium glaucum,  
Polyporus, wie Polyporus versicolor,  
Aureobasidium, wie Aureobasidium pullulans,  
45 Sclerophoma, wie Sclerophoma pityophila,  
Trichoderma, wie Trichoderma viride,  
Escherichia, wie Escherichia coli,  
Pseudomonas, wie Pseudomonas aeruginosa,  
50 Staphylococcus, wie Staphylococcus aureus.
- [0105] Die Wirkstoffe können in Abhängigkeit von ihren jeweiligen physikalischen und/oder chemischen Eigenschaften in die üblichen Formulierungen überführt werden, wie Lösungen, Emulsionen, Suspensionen, Pulver, Schäume, Pasten, Granulate, Aerosole, Feinstverkapselungen in polymeren Stoffen und in Hüllmassen für Saatgut, sowie ULV-Kalt- und Warmnebel-Formulierungen.
- 55 [0106] Diese Formulierungen werden in bekannter Weise hergestellt, z. B. durch Vermischen der Wirkstoffe mit Streckmitteln, also flüssigen Lösungsmitteln, unter Druck stehenden verflüssigten Gasen und/oder festen Trägerstoffen, gegebenenfalls unter Verwendung von oberflächenaktiven Mitteln, also Emulgiermitteln und/oder Dispergiermitteln und/oder schaumerzeugenden Mitteln. Im Falle der Benutzung von Wasser als Streckmittel können z. B. auch organische Lösungsmittel als Hilfslösungsmittel verwendet werden. Als flüssige Lösungsmittel kommen im wesentlichen in Frage:
- 60 Aromaten, wie Xylol, Toluol oder Alkylnaphthaline, chlorierte Aromaten oder chlorierte aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Chlorbenzole, Chlorethylen oder Methylenchlorid, aliphatische Kohlenwasserstoffe, wie Cyclohexan oder Paraffine, z. B. Erdölfraktionen, Alkohole, wie Butanol oder Glycol sowie deren Ether und Ester, Ketone, wie Aceton, Methylethyleketon, Methylisobutylketon oder Cyclohexanon, stark polare Lösungsmittel, wie Dimethylformamid und Dimethylsulfoxid, sowie Wasser. Mit verflüssigten gasförmigen Streckmitteln oder Trägerstoffen sind solche Flüssigkeiten gemeint, welche bei normaler Temperatur und unter Normaldruck gasförmig sind, z. B. Aerosol-Treibgase, wie Halogenkohlenwasserstoffe sowie Butan, Propan, Stickstoff und Kohlendioxid. Als feste Trägerstoffe kommen in Frage: z. B. natürliche Gesteinsmehle, wie Kaoline, Tonerden, Talkum, Kreide, Quarz, Attapulgit, Montmorillonit oder Diatomenerde und synthetische Gesteinsmehle, wie hochdisperse Kieselsäure, Aluminiumoxid und Silikate. Als feste Trä-

gerstoffe für Granulate kommen in Frage: z. B. gebrochene und fraktionierte natürliche Gesteine wie Calcit, Marmor, Birns, Sepiolith, Dolomit sowie synthetische Granulate aus anorganischen und organischen Mehlen sowie Granulate aus organischem Material wie Sägemehl, Kokosnusschalen, Maiskolben und Tabakstengel. Als Emulgier und/oder schaumerzeugende Mittel kommen in Frage: z. B. nitionogene und anionische Emulgatoren, wie Polyoxyethylen-Fettsäureester, Polyoxyethylen-Fettalkoholether, z. B. Alkylarylpolyglycolether, Alkylsulfonate, Alkylsulfate, Arylsulfonate sowie Eiweißhydrolysate. Als Dispergiermittel kommen in Frage: z. B. Lignin-Sulfatblaugen und Methylcellulose.

5

[0107] Es können in den Formulierungen Haftmittel wie Carboxymethylcellulose, natürliche und synthetische pulverige, körnige oder latexförmige Polymere verwendet werden, wie Gummiarabicum, Polyvinylalkohol, Polyvinylacetat, sowie natürliche Phospholipide, wie Kephaline und Lecithine, und synthetische Phospholipide. Weitere Additive können mineralische und vegetabile Öle sein.

10

[0108] Es können Farbstoffe wie anorganische Pigmente, z. B. Eisenoxid, Titanoxid, Ferrocyanblau und organische Farbstoffe, wie Alizarin-, Azo- und Metallphthalocyaninfarbstoffe und Spurennährstoffe, wie Salze von Eisen, Mangan, Bor, Kupfer, Kobalt, Molybdän und Zink verwendet werden.

15

[0109] Die Formulierungen enthalten im Allgemeinen zwischen 0,1 und 95 Gewichtsprozent Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,5 und 90%.

[0110] Die erfindungsgemäßen Wirkstoffe können als solche oder in ihren Formulierungen auch in Mischung mit bekannten Fungiziden, Bakteriziden, Akariziden, Nematiziden oder Insektiziden verwendet werden, um so z. B. das Wirkungsspektrum zu verbreitern oder Resistenzentwicklungen vorzubeugen. In vielen Fällen erhält man dabei synergistische Effekte, d. h. die Wirksamkeit der Mischung ist größer als die Wirksamkeit der Einzelkomponenten.

20

[0111] Als Mischpartner kommen zum Beispiel folgende Verbindungen in Frage:

#### Fungizide

Aldimorph, Ampropylfos, Ampropylfos-Kalium, Andoprim, Anilazin, Azaconazol, Azoxystrobin, Benalaxyl, Benodanil, Benomyl, Benzamacril, Benzamacryl-isobutyl, Bialaphos, Binapacryl, Biphenyl, Bitertanol, Blasticidin-S, Bromuconazol, Bupirimat, Buthiobat, Calciumpolysulfid, Carpropamid, Capsimycin, Captafol, Captan, Carbendazim, Carboxin, Carvon, Chinomethionat (Quinomethionat), Chlobenthiazon, Chlorfenazol, Chloroneb, Chloropicrin, Chlorothalonil, Clozolinat, Clozylacon, Cufraneb, Cymoxanil, Cyproconazol, Cyprodinil, Cyprofuram, Debacarb, Dichlorophen, Diclobutrazol, Diclofluanid, Diclomezin, Dicloran, Diethofencarb, Difenoconazol, Dimethirimol, Dimethomorph, Diniconazol, Diniconazol-M, Dinocap, Diphenylamin, Dipyridithione, Ditalimfos, Dithianon, Dodemorph, Dodine, Drazoxolon, Ediphenphos, Epoxiconazol, Etaconazol, Ethirimol, Etridiazol, Famoxadon, Fenapanil, Fenarimol, Fenbuconazol, Fenfuram, Fenhexamid, Fenitropan, Fenpiclonil, Fenpropidin, Fenpropimorph, Fentinacetat, Fentinhydroxyd, Ferbam, Ferimzon, Fluazinam, Flumentover, Fluoromid, Fluquinconazol, Flurprimidol, Flusilazol, Flusulfamid, Flutolanil, Flutriafol, Folpet, Fosetyl-Alminium, Fosetyl-Natrium, Fthalid, Fuberidazol, Furalaxyd, Furametpyr, Furcarbonil, Furconazol, Furconazol-cis, Furmecyclox, Guazatin, Hexachlorobenzol, Hexaconazol, Hymexazol, Imazalil, Imibenconazol, Iminoctadin, Iminoctadinebesilat, Iminoctadinetriacetat, Iodocarb, Ipconazol, Iprobenfos (IBP), Iprodione, Iprovalicarb, Irumamycin, Isoprothiolan, Isovaliedione, Kasugamycin, Kresoxim-methyl, Kupfer-Zubereitungen, wie: Kupferhydroxid, Kupfernaphthenat, Kupferoxychlorid, Kupfersulfat, Kupferoxid, Oxin-Kupfer und Bordeaux-Mischung, Mancopper, Mancozeb, Maneb, Meferimzone, Mepanipyrim, Mepronil, Metalaxyd, Metconazol, Methasulfocarb, Meflufenoxam, Metiram, Metomeclam, Metsulfovax, Mildiomycin, Myclobutanil, Myclozolin, Nickel-dimethylthiocarbamat, Nitrothal-isopropyl, Nuarimol, Ofurace, Oxadixyl, Oxamocarb, Oxolinicacid, Oxycarboxim, Oxyfenthiin, Paclbutrazol, Pefurazoat, Penconazol, Pencycuron, Phosdiphen, Picoxystrobin, Pimaricin, Piperalin, Polyoxin, Polyxirim, Probenazol, Prochloraz, Procymidon, Propamocarb, Propanosine-Natrium, Propiconazol, Propineb, Pyraclostrobin, Pyrazophos, Pyrifenoxy, Pyrimethanil, Pyroquilon, Pyroxifur, Quinconazol, Quintozon (PCNB), Quinoxyfen, Schwefel und Schwefel-Zubereitungen, Spiroxamine, Tebuconazol, Tecloftalam, Tecnazen, Tetcyclacis, Tetraconazol, Thiabendazol, Thicyofen, Thifluazamide, Thiophanatemethyl, Thiram, Tioxymid, Tolclofos-methyl, Tolyfluanid, Triadimefon, Triadimenol, Triazbutil, Triazoxid, Trichlamid, Tricyclazol, Tridemorph, Trifloxystrobin, Triflumizol, Triforin, Triticonazol, Uniconazol, Validamycin A, Vinclozolin, Viniconazol, Zarilamid, Zineb, Ziram sowie Dagger G, OK-8705, OK-8801,  $\alpha$ -(1,1-Dimethylethyl)- $\beta$ -(2-phenoxyethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -fluor-b-propyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  $\alpha$ -(2,4-Dichlorphenyl)- $\beta$ -methoxy-a-methyl-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol,  $\alpha$ -(5-Methyl-1,3-dioxan-5-yl)- $\beta$ -[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methylen]-1H-1,2,4-triazol-1-ethanol, (5RS,6RS)-6-Hydroxy-2,2,7,7-tetramethyl-5-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3-octanon, (E)-a-(Methoxyimino)-N-methyl-2-phenoxy-phenylacetamid, 1-(2,4-Dichlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-ethanon-O-(phenylmethyl)-oxim,

40

35

45

50

55

65

- 1-(2-Methyl-1-naphthalenyl)-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 1-(3,5-Dichlorphenyl)-3-(2-propenyl)-2,5-pyrrolidindion,  
 1-[(Diodomethyl)-sulfonyl]-4-methyl-benzol,  
 1-[(2-(4-Dichlorphenyl)-1,3-dioxolan-2-yl]-methyl]-1H-imidazol,  
 5 1-[(2-(4-Chlorphenyl)-3-phenyloxiranyl]-methyl]-1H-1,2,4-triazol,  
 1-[1-[2-(2,4-Dichlorphenyl)-methoxy]-phenyl]-ethenyl]-1H-imidazol,  
 1-Methyl-5-nonyl-2-(phenylmethyl)-3-pyrrolidinol,  
 2',6'-Dibrom-2-methyl-4'-trifluormethoxy-4'-trifluor-methyl-1,3-thiazol-5-carboxanilid,  
 2,6-Dichlor-5-(methylthio)-4-pyrimidinyl-thiocyanat,  
 10 2,6-Dichlor-N-(4-trifluormethylbenzyl)-benzamid,  
 2,6-Dichlor-N-[[4-(trifluormethyl)-phenyl]-methyl]-benzamid,  
 2-(2,3,3-Triiod-2-propenyl)-2H-tetrazol,  
 2-[(1-Methylethyl)-sulfonyl]-5-(trichlormethyl)-1,3,4-thiadiazol,  
 2-[[6-Deoxy-4-O-(4-O-methyl- $\beta$ -D-glycopyranosyl)-a-D-glucopyranosyl]-amino]-4-methoxy-1H-pyrrolo[2,3-d]pyri-  
 15 midin-5-carbonitril,  
 2-Aminobutan,  
 2-Brom-2-(brommethyl)-pentandinitril,  
 2-Chlor-N-(2,3-dihydro-1,1,3-trimethyl-1H-inden-4-yl)-3-pyridincarboxamid,  
 2-Chlor-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(isothiocyanatomethyl)-acetamid,  
 20 2-Phenylphenol(OPP),  
 3,4-Dichlor-1-[4-(difluormethoxy)-phenyl]-1H-pyrrol-2,5-dion,  
 3,5-Dichlor-N-[cyan[(1-methyl-2-propynyl)-oxy]-methyl]-benzamid,  
 3-(1,1-Dimethylpropyl-1-oxo-1H-inden-2-carbonitril,  
 3-[2-(4-Chlorphenyl)-5-ethoxy-3-isoxazolidinyl]-pyridin,  
 25 4-Chlor-2-cyan-N,N-dimethyl-5-(4-methylphenyl)-1H-imidazol-1-sulfonamid,  
 4-Methyl-tetrazolo[1,5-a]quinazolin-5(4H)-on,  
 8-Hydroxychinolinsulfat,  
 9H-Xanthen-9-carbonsäure-2-[(phenylamino)-carbonyl]-hydrazid,  
 bis-(1-Methylethyl)-3-methyl-4-[(3-methylbenzoyl)-oxy]-2,5-thiophendicarboxylat,  
 30 cis-1-(4-Chlorphenyl)-2-(1H-1,2,4-triazol-1-yl)-cycloheptanol,  
 cis-4-[3-[4-(1,1-Dimethylpropyl)-phenyl-2-methylpropyl]-2,6-dimethyl-morpholinhydrochlorid,  
 Ethyl-[(4-chlorphenyl)-azo]-cyanoacetat,  
 Kaliumhydrogencarbonat,  
 Methantetrathiol-Natriumsalz,  
 35 Methyl-1-(2,3-dihydro-2,2-dimethyl-1H-inden-1-yl)-1H-imidazol-5-carboxylat,  
 Methyl-N-(2,6-dimethylphenyl)-N-(5-isoxazolylcarbonyl)-DL-alaninat,  
 Methyl-N-(chloracetyl)-N-(2,6-dimethylphenyl)-DL-alaninat,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-furanyl)-acetamid,  
 N-(2,6-Dimethylphenyl)-2-methoxy-N-(tetrahydro-2-oxo-3-thienyl)-acetamid,  
 40 N-(2-Chlor-4-nitrophenyl)-4-methyl-3-nitro-benzolsulfonamid,  
 N-(4-Cyclohexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 N-(4-Hexylphenyl)-1,4,5,6-tetrahydro-2-pyrimidinamin,  
 N-(5-Chlor-2-methylphenyl)-2-methoxy-N-(2-oxo-3-oxazolidinyl)-acetamid,  
 N-(6-Methoxy)-3-pyridinyl-cyclopropancarboxamid,  
 45 N-[2,2,2-Trichlor-1-[(chloracetyl)-amino]-ethyl]-benzamid,  
 N-[3-Chlor-4,5-bis-(2-propinyloxy)-phenyl]-N'-methoxy-methanimidamid,  
 N-Formyl-N-hydroxy-DL-alanin-Natriumsalz,  
 O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat,  
 O-Methyl-S-phenyl-phenylpropylphosphoramidothioate,  
 50 S-Methyl-1,2,3-benzothiadiazol-7-carbothioat,  
 spiro[2H]-1-Benzopyran-2,1'(3'H)-isobenzofuran]-3'-on,  
 4-[3,4-Dimethoxyphenyl]-3-(4-fluorophenyl)-acryloyl]-morpholin.

## Bakterizide

- 55 [0112] Bronopol, Dichlorophen, Nitrapyrin, Nickel-dimethyldithiocarbamat, Kasugamycin, Octhilinon, Furancarbon-säure, Oxytetracyclin, Probenazol, Streptomycin, Tecloftalam, Kupfersulfat und andere Kupfer-Zubereitungen.

## Insektizide/Akarizide/Nematizide

- 60 Abamectin, Acephate, Acetamiprid, Acrinathrin, Alanycarb, Aldicarb, Aldoxycarb, Alpha-cypermethrin, Alphamethrin, Amitraz, Avermectin, AZ 60541, Azadirachtin, Azamethiphos, Azinphos A, Azinphos M, Azocyclotin, Bacillus popilliae, Bacillus sphaericus, Bacillus subtilis, Bacillus thuringiensis, Baculoviren, Beauveria bassiana, Beauveria tenella, Bendiocarb, Benfuracarb, Bensultap, Benzoximate, Betacyfluthrin, Bifenazate, Bifenthrin, Bioethanome-thrin, Biopermethrin, Bistfluron, BPMC, Bromophos A, Bufencarb, Buprofezin, Butathiofos, Butocarboxim, Butylpyridaben,  
 65 Cadusafos, Carbaryl, Carbofuran, Carbophenothion, Carbosulfan, Cartap, Chloethocarb, Chlorethoxyfos, Chlorfenapyr, Chlorfenvinphos, Chlorfluazuron, Chlormephos, Chlorpyrifos, Chlorpyrifos M, Chlovaporthrin, Chromafenozide, Cis-

Resmethrin, Cispermethrin, Clocythrin, Cloethocarb, Clofentezine, Clothianidine, Cyanophos, Cyclopren, Cyclopro-	
thrin, Cyfluthrin, Cyhalothrin, Cyhexatin, Cypermethrin, Cyromazine,	
Deltarnethrin, Demeton M, Demeton S, Demeton-S-methyl, Diafenthiuron, Diazinon, Dichlorvos, Dicofol, Disluben-	5
zuron, Dimethoat, Dimethylvinphos, Diofenolan, Disulfoton, Docusat-sodium, Dofenapyn,	
Eflusilanate, Enamectin, Empenthrin, Endosulfan, Entomopthora spp., Esfenvalerate, Ethiofencarb, Ethion, Ethopropo-	
phos, Etofenprox, Etoxazole, Etrimesfos, Fenamiphos, Fenazaquin, Fenbutatin oxide, Fenitrothion, Fenothiocarb, Fenoxa-	
crim, Fenoxy carb, Fenpropathrin, Fenpyrad, Fenpyrithrin, Fenpyroximate, Fenvalerate, Fipronil, Fluazuron, Flubrocycl-	
thrinate, Flucycloxuron, Flucythrinate, Flufenoxuron, Flumethrin, Flutenzine, Fluvalinate, Fonophos, Fosmethylan, Fost-	
hiaze, Fubfenprox, Furathiocarb,	
Granuloseviren	10
Halofenozone, HCH, Heptenophos, Hexaflumuron, Hexythiazox, Hydroprene,	
Imidacloprid, Indoxacarb, Isazofos, Isofenphos, Isoxathion, Ivermectin,	
Kernpolyederviren	
Lambda-cyhalothrin, Lufenuron	
Malathion, Mecarbam, Metaldehyd, Methamidophos, Metharhizium anisopliae, Metharhizium flavoviride, Methidat-	15
hion, Methiocarb, Methoprene, Methomyl, Methoxyfenozide, Metolcarb, Metoxadiazone, Mevinphos, Milbemectin,	
Milbemycin, Monocrotophos,	
Naled, Nitencyram, Nithiazine, Novaluron	
Ometoat, Oxamyl, Oxydemethon M	
Paecilomyces fumosoroseus, Parathion A, Parathion M, Permethrin, Phenthroate, Phorat, Phosalone, Phosmet, Phospha-	20
midon, Phoxim, Pirimicarb, Pirimiphos A, Pirimiphos M, Profenofos, Promecarb, Propargite, Propoxur, Prothifos, Pro-	
thoat, Pymetrozine, Pyraclofos, Pyresmethrin, Pyrethrum, Pyridaben, Pyridathion, Pyrimidifen, Pyriproxyfen,	
Quinalphos,	
Ribavirin,	
Salithion, Sebufos, Silafluofen, Spinosad, Spirodiclofen, Sulfotep, Sulprofos,	25
Tau-flualinate, Tebufenozone, Tebufenpyrad, Tebupirimiphos, Teflubenzuron, Tefluthrin, Temephos, Temivinphos, Ter-	
buros, Tetrachlorvinphos, Tetradifon Thetacypernethrin, Thiacloprid, Thiamethoxam, Thiapronil, Thiatriphos, Thiocya-	
clam hydrogen oxalate, Thiodicarb, Thiofanox, Thuringiensin, Tralocythrin, Tralomethrin, Triarathene, Triazamate,	
Triazophos, Triazuron, Trichlophenidine, Trichlorfon, Triflumuron, Trimethacarb,	
Vamidothion, Vaniliprole, Verticillium lecanii	30
YI 5302	
Zeta-cypermethrin, Zolaprofos	
(1R-cis)-[5-(Phenylmethyl)-3-furanyl]-methyl-3-[(dihydro-2-oxo-3(2H)-furanylidene)-methyl]-2,2-dimethylcyclopro-	
pancarboxylat	
(3-Phenoxyphenyl)-methyl-2,2,3,3-tetramethylcyclopropanecarboxylat	35
1-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]tetrahydro-3,5-dimethyl-N-nitro-1,3,5-triazin-2(1H)-imin	
2-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-4-[4-(1,1-dimethylethyl)phenyl]-4,5-dihydro-oxazol	
2-(Acetylxyo)-3-dodecyl-1,4-naphthalindion	
2-Chlor-N-[[4-(1-phenylethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid	
2-Chlor-N-[[4-(2,2-dichlor-1,1-difluorethoxy)-phenyl]-amino]-carbonyl]-benzamid	40
3-Methylphenyl-propylcarbamat	
4-[4-(4-Ethoxyphenyl)-4-methylpentyl]-1-fluor-2-phenoxy-benzol	
4-Chlor-2-(1,1-dimethylethyl)-5-[[2-(2,6-dimethyl-4-phenoxyphenoxy)ethyl]thio]-3(2H)-pyridazinon	
4-Chlor-2-(2-chlor-2-methylpropyl)-5-[(6-iod-3-pyridinyl)methoxy]-3(2H)-pyridazinon	
4-Chlor-5-[(6-chlor-3-pyridinyl)methoxy]-2-(3,4-dichlorphenyl)-3(2H)-pyridazinon	45
Bacillus thuringiensis strain EG-2348	
Benzoesäure [2-benzoyl-1-(1,1-dimethylethyl)-hydrazid	
Butansäure 2,2-dimethyl-3-(2,4-dichlorphenyl)-2-oxo-1-oxaspiro[4.5]dec-3-en-4-yl-ester	
[3-[(6-Chlor-3-pyridinyl)methyl]-2-thiazolidinylidene]-cyanamid	
Dihydro-2-(nitromethylen)-2H-1,3-thiazine-3(4H)-carboxaldehyd	50
Ethyl-[2-[[1,6-dihydro-6-oxo-1-(phenylmethyl)-4-pyridazinyl]oxy]ethyl]-carbamat	
N-(3,4,4-Trifluor-1-oxo-3-butenyl)-glycin	
N-(4-Chlorphenyl)-3-[4-(difluormethoxy)phenyl]-4,5-dihydro-4-phenyl-1H-pyrazol-1-carboxamid	
N-[(2-Chlor-5-thiazolyl)methyl]-N'-methyl-N"-nitro-guanidin	
N-Methyl-N'-(1-methyl-2-propenyl)-1,2-hydrazindicarbothioamid	55
N-Methyl-N'-2-propenyl-1,2-hydrazindicarbothioamid	
O,O-Diethyl-[2-(dipropylamino)-2-oxoethyl]-ethylphosphoramidothioat	
N-Cyanomethyl-4-trifluoromethyl-nicotinamid	
3,5-Dichlor-1-(3,3-dichlor-2-propenyl)-4-[3-(5-trifluormethylpyridin-2-yloxy)-propoxy]-benzol.	
[10113] Auch eine Mischung mit anderen bekannten Wirkstoffen, wie Herbiziden oder mit Düngemitteln und Wachstumsregulatoren ist möglich.	60
[10114] Darüber hinaus weisen die erfindungsgemäßen Verbindungen der Formel (I) auch sehr gute antimykotische Wirkungen auf. Sie besitzen ein sehr breites antimykotisches Wirkungsspektrum, insbesondere gegen Dermatophyten und Sprosspilze, Schimmel und diphasische Pilze (z. B. gegen Candida-Spezies wie <i>Candida albicans</i> , <i>Candida glabrata</i> ) sowie <i>Epidermophyton floccosum</i> , <i>Aspergillus</i> -Spezies wie <i>Aspergillus niger</i> und <i>Aspergillus fumigatus</i> , <i>Trichophyton</i> -Spezies wie <i>Trichophyton mentagrophytes</i> , <i>Microsporon</i> -Spezies wie <i>Microsporon canis</i> und <i>audouinii</i> . Die Aufzählung dieser Pilze stellt keinesfalls eine Beschränkung des erfassbaren mykotischen Spektrums dar, sondern hat nur erläuterten Charakter.	65

- [0115] Die Wirkstoffe können als solche, in Form ihrer Formulierungen oder den daraus bereiteten Anwendungsformen, wie gebrauchsfertige Lösungen, Suspensionen, Spritzpulver, Pasten, lösliche Pulver, Stäubemittel und Granulat angewendet werden. Die Anwendung geschieht in üblicher Weise, z. B. durch Gießen, Verspritzen, Versprühen, Verstreuen, Verstäuben, Verschäumen, Bestreichen usw. Es ist ferner möglich, die Wirkstoffe nach dem Ultra-Low-Volume-Verfahren auszubringen oder die Wirkstoffzubereitung oder den Wirkstoff selbst in den Boden zu injizieren. Es kann auch das Saatgut der Pflanzen behandelt werden.
- [0116] Beim Einsatz der erfundungsgemäßen Wirkstoffe als Fungizide können die Aufwandmengen je nach Applikationsart innerhalb eines größeren Bereiches variiert werden. Bei der Behandlung von Pflanzenteilen liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 10 und 1000 g/ha. Bei der Saatgutbehandlung liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,001 und 50 g pro Kilogramm Saatgut, vorzugsweise zwischen 0,01 und 10 g pro Kilogramm Saatgut. Bei der Behandlung des Bodens liegen die Aufwandmengen an Wirkstoff im allgemeinen zwischen 0,1 und 10 000 g/ha, vorzugsweise zwischen 1 und 5000 g/ha.
- [0117] Die erfundungsgemäßen Wirkstoffe können ferner beim Einsatz als Insektizide in ihren handelsüblichen Formulierungen sowie in den aus diesen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen in Mischung mit Synergisten vorliegen. Synergisten sind Verbindungen, durch die die Wirkung der Wirkstoffe gesteigert wird, ohne daß der zugesetzte Synergist selbst aktiv wirksam sein muß.
- [0118] Der Wirkstoffgehalt der aus den handelsüblichen Formulierungen bereiteten Anwendungsformen kann in weiten Bereichen variieren. Die Wirkstoffkonzentration der Anwendungsformen kann von 0,0000001 bis zu 95 Gew.-% Wirkstoff, vorzugsweise zwischen 0,0001 und 1 Gew.-% liegen.
- [0119] Die Anwendung geschieht in einer den Anwendungsformen angepaßten üblichen Weise.
- [0120] Bei der Anwendung gegen Hygiene- und Vorratsschädlinge zeichnet sich der Wirkstoff durch eine hervorragende Residualwirkung auf Holz und Ton sowie durch eine gute Alkalistabilität auf gekälkten Unterlagen aus.
- [0121] Wie bereits oben erwähnt, können erfundungsgemäß alle Pflanzen und deren Teile behandelt werden. In einer bevorzugten Ausführungsform werden wild vorkommende oder durch konventionelle biologische Zuchtmethoden, wie Kreuzung oder Protoplastenfusion erhaltenen Pflanzenarten und Pflanzensorten sowie deren Teile behandelt. In einer weiteren bevorzugten Ausführungsform werden transgene Pflanzen und Pflanzensorten, die durch gentechnologische Methoden gegebenenfalls in Kombination mit konventionellen Methoden erhalten wurden (Genetic Modified Organisms) und deren Teile behandelt. Der Begriff "Teile" bzw. "Teile von Pflanzen" oder "Pflanzenteile" wurde oben erläutert.
- [0122] Besonders bevorzugt werden erfundungsgemäß Pflanzen der jeweils handelsüblichen oder in Gebrauch befindlichen Pflanzensorten behandelt. Unter Pflanzensorten versteht man Pflanzen mit neuen Eigenschaften ("Traits"), die sowohl durch konventionelle Züchtung, durch Mutagenese oder durch rekombinante DNA-Techniken gezüchtet worden sind. Dies können Sorten, Rassen, Bio- und Genotypen sein.
- [0123] Je nach Pflanzenarten bzw. Pflanzensorten, deren Standort und Wachstumsbedingungen (Böden, Klima, Vegetationsperiode, Ernährung) können durch die erfundungsgemäße Behandlung auch überadditive ("synergistische") Effekte auftreten. So sind beispielsweise erniedrigte Aufwandmengen und/oder Erweiterungen des Wirkungsspektrums und/oder eine Verstärkung der Wirkung der erfundungsgemäß verwendbaren Stoffe und Mittel, besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte möglich, die über die eigentlich zu erwartenden Effekte hinausgehen.
- [0124] Zu den bevorzugten erfundungsgemäß zu behandelnden transgenen (gentechnologisch erhaltenen) Pflanzen bzw. Pflanzensorten gehören alle Pflanzen, die durch die gentechnologische Modifikation genetisches Material erhielten, welches diesen Pflanzen besondere vorteilhafte wertvolle Eigenschaften ("Traits") verleiht. Beispiele für solche Eigenschaften sind besseres Pflanzenwachstum, erhöhte Toleranz gegenüber hohen oder niedrigen Temperaturen, erhöhte Toleranz gegen Trockenheit oder gegen Wasser- bzw. Bodensalzgehalt, erhöhte Blühleistung, erleichterte Ernte, Beschleunigung der Reife, höhere Ernteerträge, höhere Qualität und/oder höherer Ernährungswert der Ernteprodukte, höhere Lagerfähigkeit und/oder Bearbeitbarkeit der Ernteprodukte. Weitere und besonders hervorgehobene Beispiele für solche Eigenschaften sind eine erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen tierische und mikrobielle Schädlinge, wie gegenüber Insekten, Milben, pflanzenpathogenen Pilzen, Bakterien und/oder Viren sowie eine erhöhte Toleranz der Pflanzen gegen bestimmte herbizide Wirkstoffe. Als Beispiele transgener Pflanzen werden die wichtigen Kulturpflanzen, wie Getreide (Weizen, Reis), Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle, Raps sowie Obstpflanzen (mit den Früchten Äpfel, Birnen, Zitrusfrüchten und Weintrauben) erwähnt, wobei Mais, Soja, Kartoffel, Baumwolle und Raps besonders hervorgehoben werden. Als Eigenschaften ("Traits") werden besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr der Pflanzen gegen Insekten durch in den Pflanzen entstehende Toxine, insbesondere solche, die durch das genetische Material aus Bacillus Thuringiensis (z. B. durch die Gene CryIA(a), CryIA(b), CryIA(c), CryIIA, CryIIIa, CryIIIb2, Cry9c Cry2Ab, Cry3Bb und CryIF sowie deren Kombinationen) in den Pflanzen erzeugt werden (im folgenden "Bt Pflanzen"). Als Eigenschaften ("Traits") werden auch besonders hervorgehoben die erhöhte Abwehr von Pflanzen gegen Pilze, Bakterien und Viren durch Systemische Akquirierte Resistenz (SAR), Systemin, Phytoalexine, Elicitoren sowie Resistenzgene und entsprechend exprimierte Proteine und Toxine. Als Eigenschaften ("Traits") werden weiterhin besonders hervorgehoben die erhöhte Toleranz der Pflanzen gegenüber bestimmten herbiziden Wirkstoffen, beispielsweise Imidazolinonen, Sulfonylharnstoffen, Glyphosate oder Phosphinotricin (z. B. "PAT"-Gen). Die jeweils die gewünschten Eigenschaften ("Traits") verleihenden Gene können auch in Kombinationen miteinander in den transgenen Pflanzen vorkommen. Als Beispiele für "Bt Pflanzen" seien Maissorten, Baumwollsorarten, Sojasorten und Kartoffelsorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen YIELD GARD® (z. B. Mais, Baumwolle, Soja), KnockOut® (z. B. Mais), StarLink® (z. B. Mais), Bollgard® (Baumwolle), Nucotin® (Baumwolle) und NewLeaf® (Kartoffel) vertrieben werden. Als Beispiele für Herbizidtolerante Pflanzen seien Maissorten, Baumwollsorarten und Sojasorten genannt, die unter den Handelsbezeichnungen Roundup Ready® (Toleranz gegen Glyphosate z. B. Mais, Baumwolle, Soja), Liberty Link® (Toleranz gegen Phosphinotricin, z. B. Raps), IMI® (Toleranz gegen Imidazolinone) und STS® (Toleranz gegen Sulfonylharnstoffe z. B. Mais) vertrieben

werden. Als Herbizid resistente (konventionell auf Herbizid-Toleranz gezüchtete) Pflanzen seien auch die unter der Bezeichnung Clearfield® vertriebenen Sorten (z. B. Mais) erwähnt. Selbstverständlich gelten diese Aussagen auch für in der Zukunft entwickelte bzw. zukünftig auf den Markt kommende Pflanzensorten mit diesen oder zukünftig entwickelten genetischen Eigenschaften ("Traits").

[0125] Die aufgeführten Pflanzen können besonders vorteilhaft erfindungsgemäß mit den Verbindungen der allgemeinen Formel I bzw. den erfindungsgemäßen Wirkstoffmischungen behandelt werden. Die bei den Wirkstoffen bzw. Mischungen oben angegebenen Vorfügsbereiche gelten auch für die Behandlung dieser Pflanzen. Besonders hervorgehoben sei die Pflanzenbehandlung mit den im vorliegenden Text speziell aufgeführten Verbindungen bzw. Mischungen.

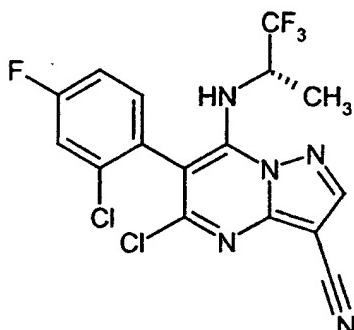
[0126] Die Erfindung wird durch die folgenden Beispiele veranschaulicht.

5

10

### Herstellungsbeispiele

#### Beispiele 1 und 2



15

20

25

[0127] 2,5 g (7,3 mMol) 3-Cyano-5,7-dichlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin werden mit 0,425 g (7,3 mMol) Kaliumfluorid in 7,8 g Acetonitril 3 Stunden bei 60°C gerührt. Dann gibt man 3,31 g (29,3 mMol) (S)-1,1,1-Trifluoroprop-2-ylamin dazu und röhrt weitere 15 Stunden bei 80°C. Man destilliert das Lösungsmittel unter verminderter Druck ab und behandelt den Rückstand mit Dichlormethan und 1 N wässriger Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet, und das Lösungsmittel wird unter verminderter Druck abdestilliert. Der Rückstand wird mit einer Mischung aus 4 Teilen Cyclohexan und 1 Teil Essigsäureethylester an Kieselgel chromatographiert. Es werden zwei verschiedene Produktfraktionen isoliert (Fraktion 1 und Fraktion 2).

30

[0128] Fraktion 1 (1,2 g) wird nochmals mit einem Gemisch aus 9 Teilen n-Hexan und 1 Teil Aceton an Kieselgel chromatographiert. Man erhält 0,8 g (21% der Theorie) an 3-Cyano-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)-7-(S)-1',1',1'-trifluoroprop-2-ylaminopyrazolo[1,5-a]pyrimidin als Atropisomeres A (Beispiel 1) (Gehalt: 80,4%)  
HPLC: logP = 3,88 (Isomer AS)

35

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6, Tetramethylsilan): δ = 1.37, 1.38 (3H); 4.88, 4.90 (1H); 7.43–7.59 (1H); 7.60–7.66 (1H); 7.72–7.78 (1H); 8.06, 8.08 (1H, NH); 8.83 (1H) ppm.

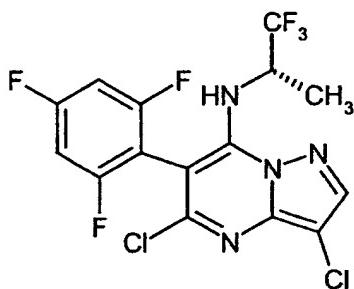
40

[0129] Die zuletzt isolierte Fraktion 2 enthält 0,9 g (29,3% der Theorie) 3-Cyano-5-chlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)-7-(S)-1',1',1'-trifluoroprop-2-ylamino-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin als Atropisomeres B (Beispiel 2) (Gehalt: 99,3%)  
HPLC: logP = 3,91 (Isomer BS)

<sup>1</sup>H-NMR (DMSO-d6, Tetramethylsilan): δ = 1.29, 1.31 (3H); 4.61, 4.63 (1H); 7.42–7.47 (1H); 7.58–7.61 (1H); 7.73–7.76 (1H); 8.10, 8.12 (1H, NH); 8.84 (1H) ppm.

45

#### Beispiel 3



50

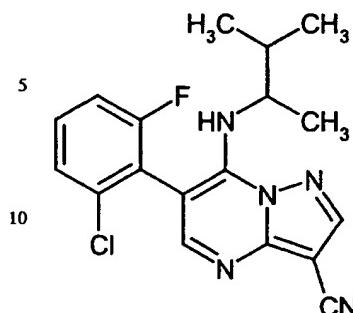
55

[0130] Zu einer Lösung von 0,5 g (1,4 mMol) 3,5,7-Trichlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin in 12,5 ml Acetonitril gibt man 0,165 g (9,75 g (237,5 mMol) Kaliumfluorid und 0,481 g (4,26 mMol) (S)-1,1,1-Trifluoroprop-2-ylamin und röhrt 16 Stunden bei 80°C. Nach dem Abkühlen werden 1 N Salzsäure und Dichlormethan zugegeben. Das Reaktionsgemisch wird filtriert und das Filtrat wird eingeeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1 : 100) an einer Kieselgelkartusche chromatographiert. Man erhält 0,25 g (40% der Theorie) an N-[3,5-Dichlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl]-N-[(1S)-2,2,2-trifluor-1-methylethyl]amin.  
HPLC: logP = 4,43.

60

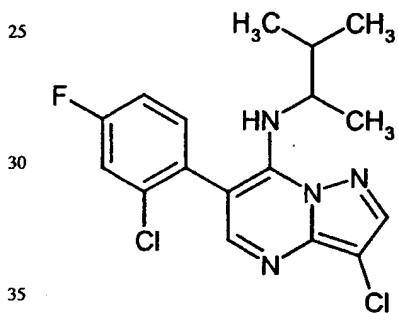
65

### Beispiel 4



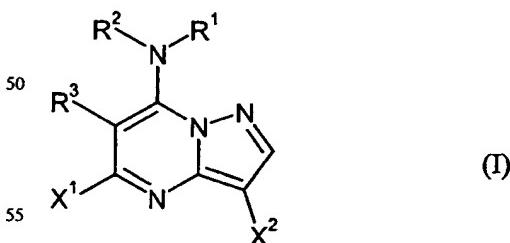
- [0131] 0,1 g (0,33 mMol) 7-Chlor-6-(2-chlor-6-fluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril und 0,028 g (0,33 mMol) 1,2-Dimethylpropylamin werden in 5 ml Dichlormethan gelöst. Es werden 0,05 ml Triethylamin zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Die Reaktionsmischung wird mit 1 N Salzsäure verröhrt, dann filtriert und das Filtrat wird unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1 : 9) an einer Kieselgelkartusche chromatografiert. Man erhält 0,1 g (89% der Theorie) an 6-(2-Chlor-6-fluorophenyl)-7-[(1,2-dimethylpropyl)amino]pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril.  
HPLC;  $\log P = 3,78$ .

### Beispiel 5



- [0132] 0,1 g (0,316 mMol) 7-Chlor-6-(2-chlor-6-fluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril und 0,028 g (0,316 mMol) 1,2-Dimethylpropylamin werden in 4 ml Acetonitril gelöst. Es werden 0,044 g (0,316 mMol) Kaliumcarbonat zugegeben, und das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 60°C gerührt. Zur Reaktionsmischung gibt man 20 ml Ether und 10 ml 1 N Salzsäure. Die organische Phase wird abgetrennt, über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1 : 30) an einer Kieselgelkartusche chromatografiert. Man erhält 0,08 g (67% der Theorie) an N-[3-chlor-6-(2-chlor-4-fluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-yl]-N-(1,2-dimethylpropyl)amin.  
HPLC; logP = 4,53.

[0133] Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle 1 aufgeführten Verbindungen der Formel



hergestellt.

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
6	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,6	
7	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN	S	3,69	
8	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,38	
9	2-Meth-oxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,52	
10	Cyclopentyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,89	
11	Cyclopropylmethyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,47	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
12	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN	S	3,73	
13	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,68	
14	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,26	
15	n-Butyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,92	
16	i-Butyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,94	
17	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,41	
18	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,65	
19	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,82	
20	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,13	
21	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,32	
22	Cyclopentyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,13	
23	-i-Propyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,65	
24	2-Meth-oxyethyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,22	
25	Cyclopropyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,37	

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
26	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,9	5
27	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,37	10
28	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,77	15
29	Cyclopropylmethyl	-H	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,74	20
30	2-Butyl	-H	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,94	25
31	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,08	30
32	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,77	35
33	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,51	40
34	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHF-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,82	45
35	Allyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,32	50
36	(2-Furyl)methyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,32	55
37	(2-Tetrahydrofuryl)methyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		4,08	60
38	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,86	65
39	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,86	
40	Propargyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6- fluorphenyl	-Cl	-CN		3,53	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
41	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,57	
42	1,3-Dioxolan-2-ylmethyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,49	
43	Allyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,03	
44	(2-Furyl)-methyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,99	
45	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,37	
46	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,51	
47	(2-Tetrahydrofuryl)methyl	n-Propyl	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,51	
48	i-Butyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,85	
49	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,26	
50	2-Butyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,89	
51	Cyclopentyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,01	
52	-i-Propyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,54	
53	Cyclopropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,25	
54	Cyclopropylmethyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,63	
55	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,54	
56	1,3-Dioxolan-2-ylmethyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,33	
57	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,74	
58	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,5	
59	2-Butyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,7	
60	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,34	
61	n-Propyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,38	
62	-i-Propyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,36	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
63	Cyclohexyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,2	5
64	1-Cyclohexylethyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,91	
65	2-Methoxyethyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		2,89	10
66	Cyclopropyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,11	
67	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,15	
68	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,39	15
69	3-Trifluormethylcyclo-hexyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,15	
70	2-Trifluormethylcyclohexyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,26	20
71	3,5-bis- Trifluormethylcyclohexyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,26	
72	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,8	25
73	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		2,88	
74	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN	S	3,49	
75	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN			30
76	i-Butyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4	
77	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,47	
78	2-Butyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,98	35
79	Cyclopentyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,19	
80	-i-Propyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,64	
81	Cyclopropyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,38	40
82	Cyclopropylmethyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,74	
83	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,68	
84	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,7	45
85	1,3-Dioxolan-2-ylmethyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,42	
86	Allyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,03	50
87	2-Methoxyethyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,5	
88	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,39	
89	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,68	
90	Allyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,32	55
91	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,18	

60

65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
92	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,82	
93	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,1	
94	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,69	
95	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,78	
96	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,52	
97	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,35	
98	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,36	
99	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,17	
100	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,88	
101	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-6- Fluorphenyl	-Cl	-CN		1,9	
102	-CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6- Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,18	
103	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN	S	3,79	
104	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,05	
105	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,47	95-98
106	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,55	
107	Allyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,87	
108	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,37	
109	2-Methoxyethyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,44	
110	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,24	
111	Allyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,23	
112	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,09	
113	-CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,12	
114	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,71	
115	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,96	

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
116	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,6	
117	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,6	
118	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,34	
119	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHF-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,72	
120	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,26	
121	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,23	
122	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,16	
123	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,79	
124	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,37	
125	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN			
126	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN	S	3,65	123- 25
127	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,06	
128	-CH <sub>2</sub> -CN	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		2,45	
129	-C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,01	
130	4-Trifluormethylcyclohexyl	-H	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,2	
131	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,12	
132	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,56	
133	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		4,13	
134	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,67	
135	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Fluorphenyl	-Cl	-CN		3,63	
136	1-Cyclopropylethyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,66	
137	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,43	
138	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,51	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
139	2-Methoxyethyl	n- Propyl	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,23	
140	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,28	
141	-CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,19	
142	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		4,82	
143	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHF-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlorphenyl	-Cl	-CN		3,81	
144	-i-Propyl	-H	2-Chlor-4- fluorophenyl	-Cl	-CN		3,78	
145	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2-Chlor-4- fluorophenyl	-Cl	-CN	AS + BR	3,87	
146	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2-Chlor-4- fluorophenyl	-Cl	-CN	AS + BR + BS + AR	3,92	
147	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2-Chlor-4- fluorophenyl	-Cl	-CN	AS + BR	3,91	
148	i-Butyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,87	
149	n-Butyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,86	
150	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,23	
151	2-Butyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,82	
152	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,47	
153	n-Propyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,5	
154	Cyclopentyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,98	
155	-i-Propyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,5	
156	Cyclohexyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,26	
157	1-Cyclohexylethyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,96	
158	2-Methoxyethyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,06	
159	Cyclopropyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,23	
160	Cyclopropylmethyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,35	
161	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,51	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
162	3-Trifluormethylcyclo-hexyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,2	5
163	2-Trifluormethylcyclohexyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,23	
164	4-Trifluormethylcyclohexyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,21	10
165	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,47	
166	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		1,72	
167	Propargyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,35	15
168	1,3-Dioxolan-2-ylmethyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,3	
169	-CH <sub>2</sub> -CH(OCH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,46	
170	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,16	20
171	n-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,36	
172	i-Butyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,73	25
173	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,15	
174	2-Butyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,71	
175	-CH <sub>2</sub> -CN	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,49	30
176	Cyclopentyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,89	
177	-i-Propyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,39	
178	2-Meth-oxyethyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,96	35
179	Cyclopropyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,13	
180	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,07	
181	Cyclopropylmethyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,5	40
182	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,4	
183	-CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,39	
184	Propargyl	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,27	45
185	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,31	
186	1,3-Dioxolan-2-ylmethyl	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,21	
187	Allyl	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,77	50
188	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,23	
189	2-Methoxyethyl	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,27	55
190	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,1	
191	Allyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,07	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
192	(2-Furyl)-methyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,04	
193	(2-Tetrahydro-furyl)methyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,84	
194	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,59	
195	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,61	
196	n-Butyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,64	
197	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,88	
198	Cyclopropylmethyl	n- Propyl	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,65	
199	(2-Tetrahydrofuryl)methyl	n- Propyl	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,24	
200	2-Methoxyethyl	n- Propyl	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,96	
201	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,47	
202	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,92	
203	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,55	
204	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,4	
205	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,46	
206	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,46	
207	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,2	
208	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,13	
209	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,07	
210	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,65	
211	2-Fluorcyclopropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,06	
212	i-Butyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,7	
213	Allyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,14	
214	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,61	

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
215	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,99	5
216	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,56	
217	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,59	10
218	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=CH-CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,84	
219	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,59	15
220	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,14	
221	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		3,94	20
222	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,19	
223	Cyclopropylmethyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,41	
224	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,08	
225	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,32	
226	Allyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,8	
227	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,31	
228	2-Methoxyethyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,23	
229	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,17	
230	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		3,81	
231	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CF <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		4,61	
232	(2,2-Dichlor- cyclopropyl)methyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,32	40
233	(2,2-Dichlor- cyclopropyl)methyl	-CH <sub>3</sub>	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,16	45
234	2-Fluorcyclopropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		3,72	
235	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,2	
236	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,34	50
237	3,5-bis- Trifluormethylcyclohexyl	-H	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,41	
238	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,49	55
239	Allyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,87	

60

65

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
240	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,98	
241	-CH <sub>2</sub> -CN	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,95	
242	-CH <sub>2</sub> -COOCH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,17	
243	(2-Furyl)-methyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,87	
244	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,33	
245	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,6	
246	2-Methoxyethyl	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,41	
247	-CH <sub>3</sub>	-CH <sub>3</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,25	
248	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,17	
249	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,02	
250	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,02	
251	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-Cl		5,02	
252	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,16	
253	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,16	
254	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,71	
255	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,02	
256	-O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl	-CN		3,85	
257	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN	AS + BR	4,43	
258	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN	AR + BS	4,48	
259	i-Butyl	-H	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,18	
260	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>3</sub>	-H	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,61	
261	2-Butyl	-H	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN		4,18	

60

65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
262	Cyclopentyl	-H	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,32	
263	2-Methoxyethyl	-H	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,33	
264	Cyclopropylmethyl	-H	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,9	
265	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-H	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,85	
266	i-Butyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,67	
267	2-Methoxyethyl	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,72	
268	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-CH <sub>3</sub>	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,56	
269	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,87	
270	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,99	
271	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,32	
272	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,99	
273	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,92	
274	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		4,51	
275	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -O-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN		3,33	
276	-CH <sub>2</sub> -CF <sub>3</sub>	-H	2-Chlor-4-fluorophenyl	-Cl	-CN			

5

10

15

20

25

30

35

40

45

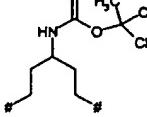
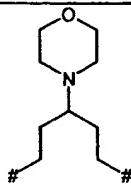
50

55

60

65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
277	-CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl	-CN			
278	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-6-fluorphenyl	-H	-Cl		4,43	
279	-CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> )=CH <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2-Chlor-4-fluorphenyl	-H	-Cl		5,14	
280	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-4-fluorphenyl	-H	-Cl		3,57	
281	-NH-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2-Chlor-6-fluorphenyl	-H	-Cl		3,6	
282	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(COCH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,31	
283	-CH <sub>2</sub> -CH=C(C <sub>2</sub> H <sub>5</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,76	
284	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH=C(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,33	
285	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(COOCH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,61	
286	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHBr-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,21	
287	-CH(COOCH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,85	
288	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CHF-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,66	
289		*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4	
290	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CF <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,2	
291		*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		1,74	

## DE 102 23 917 A 1

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
292	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(NH-COCH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,51	
293	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		1,47	
294	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-O-CH(CH <sub>3</sub> )- CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,77	
295	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,18	
296	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -S-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,73	
297		*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,38	
298	1,2-Dimethylpropyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,02	
299	-CH <sub>2</sub> -CHF <sub>2</sub>	-H	2-Chlor-6- fluorphenyl	-H	-Cl		3,09	
300	2-Methoxyethyl	n- Propyl	2,4,6-Trifluorphenyl	-Cl	-CN		4,1	
301	2,2,2-Trifluor-1-methylethyl	-H	2,6-Difluorphenyl	-Cl	-CN	R	3,47	
302	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4- fluorphenyl	-Cl	-CN	BR	4,44	
303	1,2-Di-methylpropyl	-H	2-Chlor-4- fluorphenyl	-Cl	-CN	AR	4,47	
304	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4- fluorphenyl	-Cl	-CN	AR + BR	4,45	
305	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4- fluorphenyl	-Cl	-CN	AS	4,46	
306	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4- fluorphenyl	-Cl	-CN	BS	4,46	
307	1,2-Dimethylpropyl	-H	2-Chlor-4- fluorphenyl	-Cl	-CN	AS + BS	4,45	
308	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -N(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		1,83	
309	Allyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,18	

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle 1 (Fortsetzung)

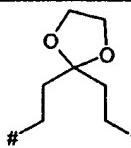
Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
310	(2-Furyl)methyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,18	
311	(2-Tetrahydrofuryl)methyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,02	
312	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CN	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,24	
313	2-Methoxyethyl	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,74	
314	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,81	
315	3-Aminopropyl	n- Propyl	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		1,75	
316	(2-Tetrahydrofuryl)methyl	n- Propyl	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,45	
317	2-Thienylmethyl	n- Propyl	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,8	
318	2-Methoxyethyl	n- Propyl	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,13	
319	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -NH <sub>2</sub>	-i- Propyl	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		1,72	
320	-CH <sub>2</sub> -COOC <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	Cyclopr opyl	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,99	
321	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,57	
322	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,05	
323	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,7	
324	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,63	
325	#  #	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		3,51	
326	-CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> - CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,98	
327	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> - CH(CH <sub>3</sub> )-	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,49	

Tabelle 1 (Fortsetzung)

Bsp. Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>1</sup>	X <sup>2</sup>	Isomer**	logP	Fp.: (°C)
328	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,59	
329	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH(CH <sub>3</sub> )-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,59	
330	-CH <sub>2</sub> -CH(OH)-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		2,83	
331	-CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -C(CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -CH <sub>2</sub> -	*	2,4-Difluorphenyl	-Cl	-CN		4,83	

# steht für die Anknüpfungsstelle

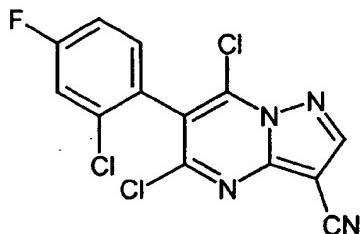
[0134] Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1% wässrige Phosphorsäure)

\*) bedeutet, dass R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen heterocyclischen Ring bilden.

\*\*) Die Produkte wurden teilweise als Stereoisomere isoliert. "S", bzw. "R" bedeutet S- bzw. R-Konfiguration am Chiralitätszentrum; "AS" bedeutet eine eindeutige aber unbekannte Konfiguration am Atropiezentrums und S-Konfiguration am Chiralitätszentrum. BS bedeutet die jeweils andere eindeutige aber unbekannte Konfiguration am Atropiezentrums und S-Konfiguration am Chiralitätszentrum. "AR" und "BR" bedeuten wiederum die jeweiligen komplementären Konfigurationen am Atropiezentrums gepaart mit der R-Konfiguration am Chiralitätszentrum. Demnach sind bei gleichen Substituenten "AR" und "BS", sowie "AS" und "BR" jeweils Enantiomerenpaare.

## Herstellung von Vorprodukten der Formel (II)

## Beispiel 332



(II-1)

5

10

15

20

25

30

35

40

45

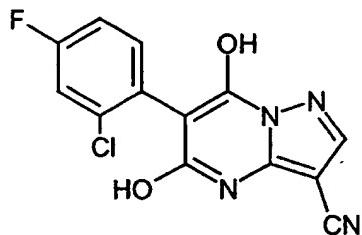
50

55

60

65

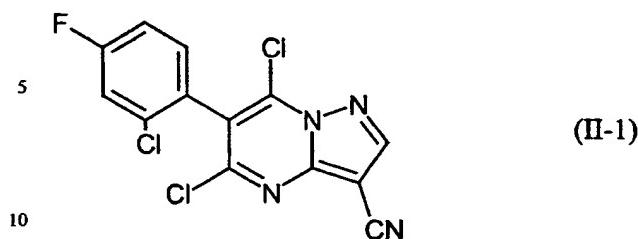
## Verfahren (e)



(V-1)

[0135] 48 g (0,184 Mol) 2-Chlor-4-fluor-phenylmalonsäuredimethylester werden mit 19,91 g (0,184 Mol) 4-Cyano-5-aminopyrazol und mit 37,55 g (0,203 Mol) Tri-n-butylamin vermischt und 6 Stunden bei 180°C gerührt. Das bei der Reaktion entstehende Methanol wird abdestilliert. Anschließend wird das Reaktionsgemisch auf Raumtemperatur abgekühlt. Bei 95°C und 1 mbar werden flüchtige Komponenten abdestilliert. Man erhält als Rückstand 6-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-5,7-dihydroxypyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitrile in Form eines Rohproduktes, das ohne zusätzliche Reinigung für die weitere Synthese verwendet wird.

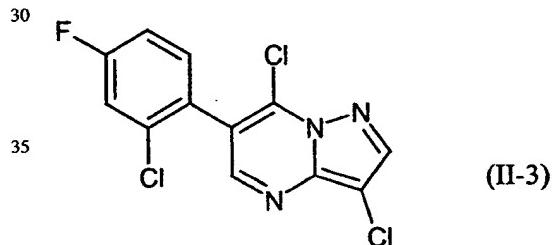
### **Verfahren (c)**



[0136] Das zuvor erhaltene 6-(2-Chlor-4-fluor-phenyl)5,7-dihydroxypyrazolo[1,5-a]pyrimidin-3-carbonitril wird im Rohzustand in 367,3 g (2,395 Mol) Phosphoroxychlorid gelöst. Man gibt bei Raumtemperatur 31,95 g (0,153 Mol) Phosphorpentachlorid in Portionen dazu. Dann kocht man die Mischung 12 Stunden unter Rückfluss. Die flüchtigen Komponenten werden unter verminderterem Druck abdestilliert, der Rückstand wird mit Dichlormethan versetzt und mit Wasser gewaschen. Die organische Phase wird über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderterem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit 3 Teilen Cyclohexan und 1 Teil Essigsäureethylester als Laufmittel an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 21 g 95,7%iges 3-Cyano-5,7-dichlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin.  
HPLC: logP = 3,48

[0137]  $^1\text{H-NMR}$  (DMSO-d<sub>6</sub>; Tetramethylsilan):  $\delta$  = 7.44–7.52 (1H); 7.62–7.66 (1H); 7.71–7.77 (1H); 9.03 (1H) ppm.  
26 26 g (82,4 mMol) 3-Chlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol und 8,6 g (41,2 mMol) Phosphorpentachlorid werden in 126,3 g Phosphoroxychlorid eine Stunde bei 110°C gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung mit Wasser und Dichlormethan verrührt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und unter verminderterem Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit Methyl-t-butylether/Petrolether (1 : 9) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 5 g (16,4% der Theorie) an 3,5,7-Trichlor-6-(2,4,6-trifluorophenyl)pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin.  
HPLC: logP = 3,97.

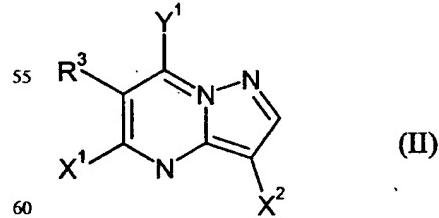
### Beispiel 334



### Verfahren (b)

[0138] 14,2 g (11,9 mMol) 25%iges 3-Chlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol und 1,24 g (5,9 mMol) Phosphorpentachlorid werden in 16,3 g Phosphoroxychlorid eine Stunde bei 110°C und dann 4 Stunden ohne weitere Wärmezufuhr gerührt. Nach dem Abkühlen wird die Reaktionsmischung unter Eiskühlung mit Wasser und Dichlormethan verrührt. Die organische Phase wird abgetrennt, getrocknet und unter verminderter Druck eingeengt. Der Rückstand wird mit n-Hexan/Essigsäureethylester (3 : 1 bis 1 : 1) an Kieselgel chromatografiert. Man erhält 2,1 g (54% der Theorie) an 3,7-Dichlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)pyrazolo[1,5-a]-pyrimidin.  
HPLC:  $\log P = 3,56$ .

[0139] Nach den zuvor angegebenen Methoden werden auch die in der folgenden Tabelle 2 aufgeführten Verbindungen der Formel



hergestellt.

Tabelle 2

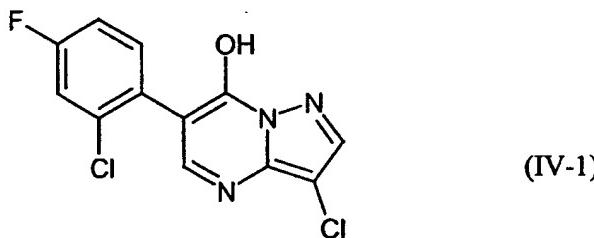
Bsp. Nr.	X <sup>1</sup>	Y <sup>1</sup>	R <sup>3</sup>	X <sup>2</sup>	logP	Fp.: (°C)	
335	-Cl	-Cl	2-Chlor-6-fluorphenyl	-CN	3,31		5
336	-Cl	-Cl	2-Chlor-4-fluorphenyl	-Cl			10
337	-Cl	-Cl	2,4-Difluorphenyl	-CN	3,16	136-38	15
338	-Cl	-Cl	2,6-Dichlorphenyl	-CN	3,59		20
339	-Cl	-Cl	2,4,6-Trifluorphenyl	-CN	3,2		
340	-H	-Cl	2-Chlor-6-fluorphenyl	-CN			
341	H	-Cl	2-Chlor-6-fluorphenyl	-Cl			

[0140] Die Bestimmung der logP-Werte erfolgte gemäß EEC-Directive 79/831 Annex V. A8 durch HPLC (Gradientenmethode, Acetonitril/0,1% wässrige Phosphorsäure).

## Herstellung von Vorprodukten der Formeln (IV und (V))

25

## Beispiel 342



30

35

## Verfahren (d)

40

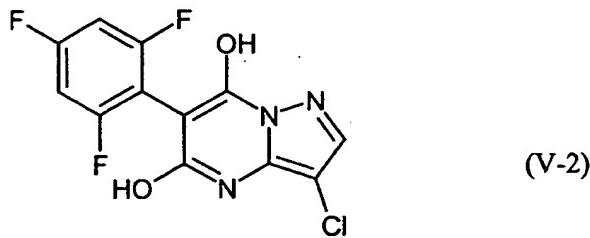
[0141] 11,3 g (43,85 mMol) 2-(2-Chlor-4-fluorphenyl)-3-(dimethylamino)-2-acrylsäuremethyl und 5,2 g (43,85 mMol) 4-Chlor-1H-pyrazol-5-amin werden in 11,5 ml Tri-n-butylamin 6 Stunden bei 180°C gerührt, wobei entstehendes Methanol und Dimethylamin abdestilliert werden. Anschließend wird die Mischung unter verminderter Druck weiter eingeengt. Man erhält 14,2 g (27% der Theorie) 25%iges 3-Chlor-6-(2-chlor-4-fluorphenyl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-7-ol.

45

## Beispiel 343

50

55



## Verfahren (e)

60

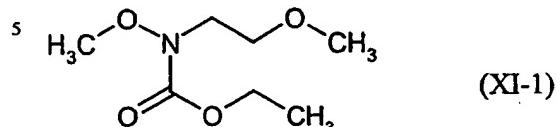
[0142] 11,15 g (42,5 mMol) 2-(2,4,6-Trifluorphenyl)-malonsäuredimethylester und 5 g (42,5 mMol) 4-Chlor-1H-pyrazol-5-amin werden in 11,5 ml Tri-n-butylamin 3 Stunden bei 180°C gerührt, wobei entstehendes Methanol abdestilliert wird. Das Produkt wird abdekantiert. Man erhält 21 g (76% der Theorie) 49%iges 3-Chlor-6-(2,4,6-trifluorphenyl)-pyrazolo[1,5-a]pyrimidin-5,7-diol.

65

# DE 102 23 917 A 1

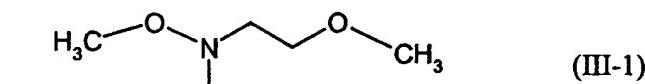
## Herstellung von Aminen der Formel (II)

### Verfahren (f) erste Stufe



- 10 [0143] 1000 mg N-Methoxy-carbaminsäureethylester werden in 10,0 ml Dimethylformamid vorgelegt und portionsweise mit 403 mg Natriumhydrid versetzt, wobei die Temperatur durch Kühlung auf 30°C eingestellt wurde. Die Reaktionsmischung wird für 2 Stunden bei 30°C gerührt und anschließend mit 3 500 mg 2-Bromethyl-methylether versetzt. Die Reaktionsmischung wird für 18 Stunden bei 20°C bis 25°C gerührt und anschließend in 20 ml Wasser eingerührt. Die erhaltene Reaktionsmischung wird unter verminderterem Druck zur Trockne eingeengt und viermal mit je 30 ml Dichlormethan extrahiert. Die organischen Extrakte werden über Natriumsulfat getrocknet, filtriert und unter verminderterem Druck zur Trockne eingeengt.
- 15 [0144] Man erhält 1 200 mg (N-Methoxy-N-methoxyethyl)carbaminsäure-ethylester (Reinheit 77,6%, Ausbeute 62,6%).

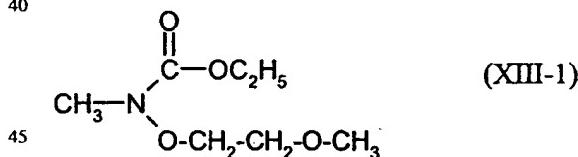
20 Verfahren (f), zweite Stufe



- [0145] 200 mg (N-Methoxy-N-methoxyethyl)-carbaminsäureethylester werden in 4,0 ml wässrigem Ethanol (59%ig) vorgelegt, mit 240,6 mg Kaliumhydroxid versetzt und für 18 Stunden bei 40°C gerührt. Die Reaktionsmischung wird dann in 50 ml Wasser eingerührt, dreimal mit je 20 ml Diethylether und dreimal mit je 20 ml Dichlormethan extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, getrocknet und bei 20°C unter verminderterem Druck auf ein Volumen von 20 ml eingeengt.
- [0146] Die erhaltene Lösung wird unter Eiskühlung mit 2 ml Salzsäure versetzt, 1 Stunde bei Raumtemperatur gerührt und bei 20°C unter verminderterem Druck zur Trockne eingeengt.
- [0147] Das erhaltene Produkt wird dreimal mit je 15 ml Methanol digeriert und anschließend bei 20°C unter verminderterem Druck zur Trockne eingeengt.
- 35 [0148] Man erhält 140 mg N-Methoxy-N-methoxyethylamin-hydrochlorid (Ausbeute 87,6%).

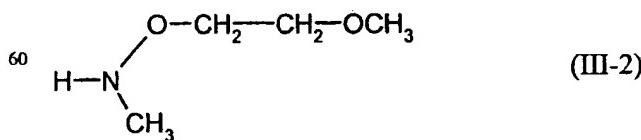
### Beispiel 344

### Verfahren (g), erste Stufe



- 45 [0149] Ein Gemisch aus 1000 mg N-Hydroxy-N-methyl-carbaminsäure-ethylester, 1166 mg 2-Bromethyl-methylether und Röhren auf Rückflusstemperatur erhitzt und dann tropfenweise mit einer Lösung von 493 mg Kaliumhydroxid in 5 ml Ethanol versetzt. Man kocht das Reaktionsgemisch 10 Stunden unter Rückfluss und arbeitet dann auf, indem man das Reaktionsgemisch filtriert und das Filtrat unter verminderterem Druck einengt. Der verbleibende Rückstand wird mit einem Gemisch aus Wasser und Essigsäureethylester versetzt. Die organische Phase wird abgetrennt, mit gesättigter, wässriger Ammoniumchlorid-Lösung und dann mit Wasser gewaschen. Anschließend wird die organische Phase über Natriumsulfat getrocknet und unter verminderterem Druck eingeengt. Man erhält auf diese Weise 0,7 g eines Produktes, das gemäß Gaschromatogramm zu 83% aus (N-Methyl-N-methoxyethoxy)-carbaminsäure-ethylester besteht. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 39% der Theorie.

### Verfahren (g), zweite Stufe



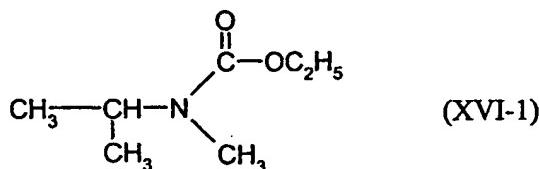
- 65 [0150] Ein Gemisch aus 200 mg (N-Methyl-N-methoxyethoxy)-carbaminsäure-ethylester, 4 ml Ethanol und 4 ml Wasser wird mit 240,6 mg pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt und 2 Stunden bei 40°C gerührt. Das Reaktionsgemisch wird danach in 50 ml Wasser eingerührt, dann dreimal mit je 20 ml Diethylether und anschließend dreimal mit je 20 ml Methylenechlorid extrahiert. Die vereinigten organischen Phasen werden zweimal mit je 20 ml Wasser gewaschen, über

Natriumsulfat getrocknet und bei Raumtemperatur unter vermindertem Druck auf ein Volumen von 20 ml eingeengt. Die erhaltene Lösung wird unter Eiskühlung mit 1 ml etherischer Salzsäure versetzt. Die sich abscheidenden Kristalle werden abfiltriert und getrocknet. Man erhält auf diese Weise 190 mg an N-Methyl-N-methoxyethoxy-amin-hydrochlorid.

## Beispiel 345

5

## Verfahren (h), erste Stufe



10

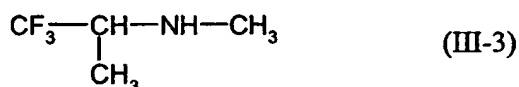
[0151] Ein Gemisch aus 2000 mg N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-carbaminsäure-ethylester und 20 ml Tetrahydrofuran wird bei Raumtemperatur unter Rühren mit 475 mg Natriumhydrid versetzt. Danach wird unter Rühren bei Raumtemperatur eine Lösung von 4600 mg Iodmethan in 10 ml Tetrahydrofuran hinzugeropft. Das Reaktionsgemisch wird 16 Stunden bei 50°C gerührt und dann mit Wasser versetzt. Man extrahiert dreimal mit je 20 ml Methylenchlorid, trocknet die vereinigten organischen Phasen über Natriumsulfat und engt unter vermindertem Druck ein. Man erhält 1000 mg eines Produktes, das gemäß Gaschromatogramm zu 75% aus N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-N-methyl-carbaminsäure-ethylester besteht. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 34,86%.

15

20

## Verfahren (h), zweite Stufe

25



[0152] Ein Gemisch aus 1000 mg N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-N-methyl-carbaminsäure-ethylester, 20 ml Ethanol und 20 ml Wasser wird mit 1070 mg pulverisiertem Kaliumhydroxid versetzt und 66 Stunden bei 40°C gerührt. Danach wird das Reaktionsgemisch mit Wasser verdünnt und dreimal mit je 20 ml eines Gemisches extrahiert, das zu gleichen Teilen aus Methylenchlorid und Diethylether besteht. Die vereinigten organischen Phasen werden über Natriumsulfat getrocknet und dann bei Raumtemperatur unter leicht vermindertem Druck eingeengt. Die erhaltene Lösung wird unter Eiskühlung mit etherischer Salzsäure versetzt und 60 Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Nach dem Einengen unter vermindertem Druck erhält man 280 mg an N-(2,2,2-Trifluor-1-methyl-ethyl)-N-methylamin-hydrochlorid. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 34% der Theorie.

30

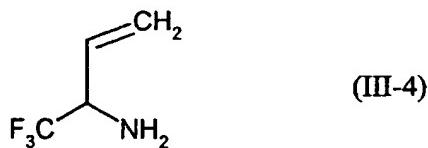
35

## Beispiel 346

40

## Verfahren (i)

45



[0153] 600 mg N(1-Trifluormethyl-2-propen)-carbaminsäurebenzylester werden in 8,0 ml 16%iger Salzsäure für 1,5 Stunden unter Rückfluss erhitzt. Nach dem Abkühlen auf 20°C wird zweimal mit je 20 ml Diethylether extrahiert.

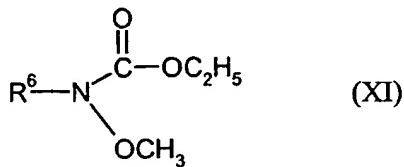
50

[0154] Die verbleibende wässrige Phase wird unter vermindertem Druck zur Trockne eingeengt und dreimal mit je 10 ml Methanol versetzt. Nach Entfernen des Methanols unter vermindertem Druck werden 310 mg an (1-Trifluormethyl-prop-2-en)-amin-hydrochlorid isoliert. Die Ausbeute errechnet sich danach zu 82,9% der Theorie.

[0155] Nach den zuvor angegebenen Methoden lassen sich auch die in den folgenden Tabellen angegebenen Carbamate herstellen.

55

Tabelle 3

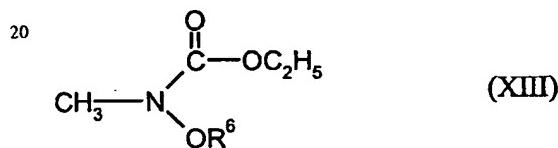


60

65

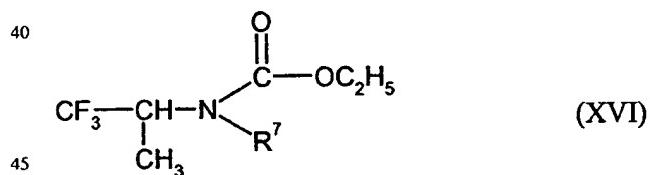
Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>6</sup>	logP
347	XI-2	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_3-\text{CH}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	2,38
348	XI-3	$  \begin{array}{c}  \text{CH}_2-\text{C}-\text{CH}_2- \\    \\  \text{CH}_3  \end{array}  $	2,06

Tabelle 4



Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>6</sup>	Physikalische Konst.
349	XIII-2	$\begin{array}{c} \text{CH}_2 = \text{C} - \text{CH}_2 \\ \quad   \\ \quad \text{CH}_3 \end{array}$	

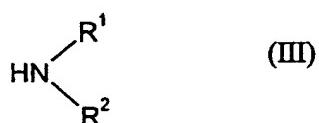
Tabelle 5



Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>7</sup>	Physikalische Konst.
350	XVI-2	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN): $\delta$ (ppm) = 1,13 (t, <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N), 1,21 (t, <u>CH</u> <sub>3</sub> CHCF <sub>3</sub> ), 1,23 (t, <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> O), 3,20 (m, <u>CH</u> <sub>2</sub> N, <u>CH</u> CF <sub>3</sub> ), 4,1 (q, CH <sub>3</sub> <u>CH</u> <sub>2</sub> O).

[0156] Nach den zuvor angegebenen Methoden lassen sich auch die in der folgenden Tabelle aufgeführten Amine herstellen.

Tabelle 6



5

Beispiel-Nr.	Verb.-Nr.	R <sup>1</sup>	R <sup>2</sup>	Physikal. Konst.
351	III-5	$\text{CH}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-\text{CH}_2-$	-OCH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, CD <sub>3</sub> CN): δ (ppm) = 1,03 (d, <u>CH</u> <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH), 3,06 (d, <u>CH</u> <sub>2</sub> ), 3,28 (b, (CH <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> CH), 4,01 (s, OCH <sub>3</sub> )
352	III-6	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$	-OCH <sub>3</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 1,76 (s, <u>CH</u> <sub>3</sub> (CCH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> ), 3,29 (b, NH, CH <sub>3</sub> (CCH <sub>2</sub> ) <u>CH</u> <sub>2</sub> , OCH <sub>3</sub> ), 7,89, 5,02 (2 s, CH <sub>3</sub> (CCH <sub>2</sub> )CH <sub>2</sub> ). 20 25
353	III-7	$\text{CH}_2=\underset{\text{CH}_3}{\text{C}}-\text{CH}_2-$		
354	III-8	$\text{CF}_3-\underset{\text{CH}_3}{\text{CH}}-$	-C <sub>2</sub> H <sub>5</sub>	<sup>1</sup> H-NMR (400 MHz, DMSO): δ (ppm) = 1,06 (m, <u>CH</u> <sub>3</sub> CH <sub>2</sub> N, <u>CH</u> <sub>3</sub> CHCF <sub>3</sub> ), 3,20 (m, <u>CH</u> <sub>2</sub> N), 4,1 (m, <u>CH</u> CF <sub>3</sub> ). 30 35 40

[0157] Die in den Beispielen 351 bis 354 aufgeführten Amine wurden jeweils in Form ihrer Hydrochloride isoliert und charakterisiert.

45

## Verwendungsbeispiele

## Beispiel A

50

## Venturia-Test (Apfel)/protektiv

Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton

24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid

Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether

55

[0158] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.

[0159] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Konidien-suspension des Apfelschorferregers Venturia inaequalis inkokuliert und verbleiben dann 1 Tag bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit in einer Inkubationskabine.

60

[0160] Die Pflanzen werden dann im Gewächshaus bei ca. 21°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 90% aufgestellt.

[0161] 10 Tage nach der Inkokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

65

[0162] In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 3, 6, 7, 12, 13, 21, 28, 29, 34, 46, 50, 52, 95, 108, 110, 138, 145, 231 und 252 aufgeführten Stoffe bei einer Aufwandmenge von 100 g/ha einen Wirkungsgrad über 90%.

Beispiel B

Botrytis-Test (Bohne)/protektiv

- 5 Lösungsmittel: 24,5 Gewichtsteile Aceton 24,5 Gewichtsteile Dimethylacetamid  
Emulgator: 1,0 Gewichtsteile Alkyl-Aryl-Polyglykolether  
[0163] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 10 [0164] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden auf jedes Blatt 2 kleine mit Botrytis cinerea bewachsene Agarstückchen aufgelegt. Die inkulierten Pflanzen werden in einer abgedunkelten Kammer bei ca. 20°C und 100% relativer Luftfeuchtigkeit aufgestellt.
- 15 [0165] 2 Tage nach der Inkulation wird die Größe der Befallsflecken auf den Blättern ausgewertet. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.
- [0166] In diesem Test zeigen die in den Beispielen 1, 3, 6, 7, 12, 13, 21, 28, 29, 34, 46, 50, 52, 95, 108, 110, 138, 145, 231 und 252 aufgeführten Stoffe bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad über 90%.

20

Beispiel C

Alternaria-Test (Tomate)/protektiv

- Lösungsmittel: 49 Gewichtsteile N,N-Dimethylformamid  
25 Emulgator: 1 Gewichtsteil Alkylarylpolyglykolether  
[0167] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- 30 [0168] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Tomatenpflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. 1 Tag nach der Behandlung werden die Pflanzen mit einer Sporensuspension von Alternaria solani inkuliert und stehen dann 24 h bei 100% rel. Feuchte und 20°C. Anschließend stehen die Pflanzen bei 96% rel. Luftfeuchtigkeit und einer Temperatur von 20°C.
- [0169] 7 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.
- 35 [0170] In diesem Test zeigen die in den Beispielen 6, 7, 14, 21, 148 und 230 aufgeführten Stoffe bei einer Aufwandmenge von 750 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 90%.

Beispiel D

Fusarium nivale (var. majus)-Test (Weizen)/protektiv

- Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid  
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether  
45 [0171] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit den angegebenen Mengen Lösungsmittel und Emulgator und verdünnt das Konzentrat mit Wasser auf die gewünschte Konzentration.
- [0172] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit werden junge Pflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge besprüht. Nach Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer Konidiensuspension von Fusarium nivale (var. majus) besprüht.
- 50 [0173] Die Pflanzen werden in einem Gewächshaus unter lichtdurchlässigen Inkubationshauben bei einer Temperatur von ca. 15°C und einer relativen Luftfeuchtigkeit von ca. 100% aufgestellt.
- [0174] 6 Tage nach der Inkulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.
- [0175] In diesem Test zeigen die in den Beispielen 3, 6 und 145 aufgeführten Stoffe bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 80%.

Beispiel E

Pyricularia-Test (Reis)/protektiv

- 60 Lösungsmittel: 25 Gewichtsteile N,N-Dimethylacetamid  
Emulgator: 0,6 Gewichtsteile Alkylarylpolyglykolether  
[0176] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Wasser und der angegebenen Menge Emulgator auf die gewünschte Konzentration.
- [0177] Zur Prüfung auf protektive Wirksamkeit bespritzt man junge Reispflanzen mit der Wirkstoffzubereitung in der angegebenen Aufwandmenge. Nach dem Antrocknen des Spritzbelages werden die Pflanzen mit einer wässrigen Sporensuspension von Pyricularia oryzae inkuliert. Anschließend werden die Pflanzen in einem Gewächshaus bei 100% re-

lativer Luftfeuchtigkeit und 25°C aufgestellt.

[0178] 6 Tage nach der Inokulation erfolgt die Auswertung. Dabei bedeutet 0% ein Wirkungsgrad, der demjenigen der Kontrolle entspricht, während ein Wirkungsgrad von 100% bedeutet, dass kein Befall beobachtet wird.

[0179] Bei diesem Test zeigen die in den Beispielen 3, 7, 54 und 74 aufgeführten Stoffe bei einer Aufwandmenge von 500 g/ha einen Wirkungsgrad von mindestens 75%. 5

## Beispiel F

## Plutella-Test

10

Lösungsmittel: 100 Gewichtsteile Aceton

1900 Gewichtsteile Methanol

[0180] Zur Herstellung einer zweckmäßigen Wirkstoffzubereitung vermischt man 1 Gewichtsteil Wirkstoff mit der angegebenen Menge Lösungsmittel und verdünnt das Konzentrat mit Methanol auf die gewünschten Konzentrationen. 15

[0181] Auf eine genormte Menge Kunstfutter wird eine angegebene Menge Wirkstoffzubereitung der gewünschten Konzentration pipettiert. Nachdem das Methanol verdunstet ist, werden ca. 200–300 Eier der Kohlschabe (*Plutella xylostella*) auf das Futter gegeben. 15

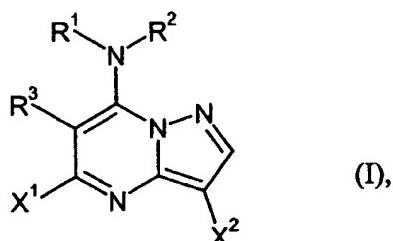
[0182] Nach der gewünschten Zeit wird die Abtötung der Eier bzw. Larven in % bestimmt. Dabei bedeutet 100%, dass alle Tiere abgetötet wurden; 0% bedeutet, dass keine Tiere abgetötet wurden. 20

[0183] In diesem Test zeigt der im Beispiel 145 aufgeführte Stoff bei einer Wirkstoffkonzentration von 1000 ppm einen Abtötungsgrad von über 90%. 20

## Patentansprüche

## 1. Pyrazolopyrimidine der Formel

25



30

in welcher

R<sup>1</sup> für Amino, Hydroxy oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl, Cyloalkyl, Alkoxy, Alkenyloxy, Alkinyloxy, Cycloalkyloxy, Alkylamino, Dialkylamino, Alkenylamino, Alkinylamino, Cycloalkylamino, N-Cycloalkyl-N-Alkylamino, Alkylenediamino oder Heterocycl steht, 40

R<sup>2</sup> für Wasserstoff oder für jeweils gegebenenfalls substituiertes Alkyl, Alkenyl, Alkinyl oder Cycloalkyl steht, oder

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> gemeinsam mit dem Stickstoffatom, an das sie gebunden sind, einen gegebenenfalls substituierten heteroclyischen Ring bilden,

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht, 45

X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht und

X<sup>2</sup> für Halogen, Cyano, Nitro, Halogenalkyl, Formyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Hydroxyiminoalkyl oder Alkoxyiminoalkyl steht,

sowie Säure-Additionsalze von denjenigen Verbindungen der Formel (I),

in denen

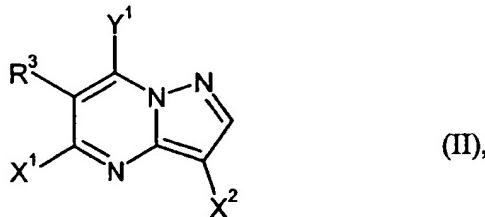
50

R<sup>1</sup> für Amino steht.

2. Verfahren zur Herstellung von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, dass man

a) Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel

55



60

in welcher

R<sup>3</sup>, X<sup>1</sup> und X<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben und

Y<sup>1</sup> für Halogen steht,

mit Aminen der Formel

65



5 in welcher

R<sup>1</sup> und R<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels, gegebenenfalls in Gegenwart eines Katalysators und

gegebenenfalls in Gegenwart eines Säureakzeptors, umsetzt,

und gegebenenfalls an die so erhaltenen Verbindungen der Formel (I), in denen

R<sup>1</sup> für Amino steht,

eine Säure addiert.

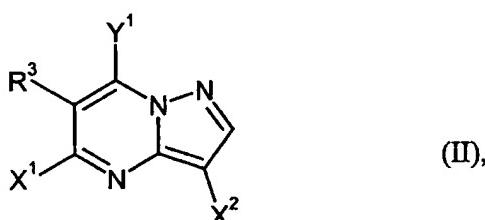
10 3. Mittel zur Bekämpfung von Schadorganismen, gekennzeichnet durch einen Gehalt an mindestens einem Pyrazolopyrimidin der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. an einem Säureadditions-Salz davon neben Streckmitteln und/ oder oberflächenaktiven Stoffen.

15 4. Verwendung von Pyrazolopyrimidinen der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. von deren Säureadditions-Salzen zur Bekämpfung von Schadorganismen.

5. Verfahren zur Bekämpfung von Schadorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze auf die Schadorganismen und/oder deren Lebensraum aus bringt.

20 6. Verfahren zur Herstellung von Mitteln zur Bekämpfung von Schadorganismen, dadurch gekennzeichnet, dass man Pyrazolopyrimidine der Formel (I) gemäß Anspruch 1 bzw. deren Säureadditions-Salze mit Streckmitteln und/ oder oberflächenaktiven Stoffen vermischt.

7. Halogen-pyrazolopyrimidine der Formel



35 in welcher

R<sup>3</sup> für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht,

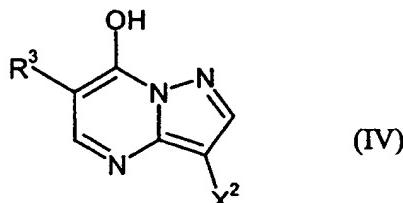
X<sup>1</sup> für Wasserstoff oder Halogen steht und

X<sup>2</sup> für Halogen, Cyano, Nitro, Halogenalkyl, Formyl, Alkoxy carbonyl, Alkyl carbonyl, Hydroxyimino alkyl oder Alkoxyimino alkyl steht und

Y<sup>1</sup> für Halogen steht.

40 8. Verfahren zur Herstellung von Halogen-pyrazolopyrimidinen der Formel (II) gemäß Anspruch 7, dadurch gekennzeichnet, dass man

b) Hydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel



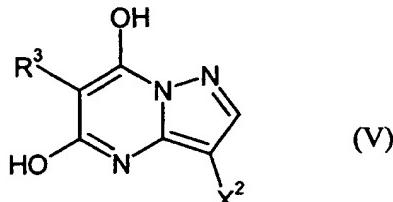
45 in welcher

R<sup>3</sup> und X<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt,

oder

c) Dihydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel

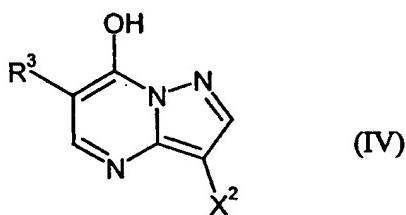


55 in welcher

R<sup>3</sup> und X<sup>2</sup> die oben angegebenen Bedeutungen haben,

# DE 102 23 917 A 1

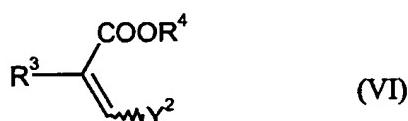
mit Halogenierungsmitteln, gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels umsetzt.  
 9. Hydroxy-pyrazolopyrimidine der Formel



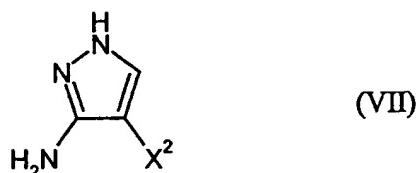
in welcher  
 $R^3$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und  
 $X^2$  für Halogen, Cyano, Nitro, Halogenalkyl, Formyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Hydroxyiminoalkyl oder  
 Alkoxyiminoalkyl steht.

10. Verfahren zur Herstellung von Hydroxy-pyrazolopyrimidinen der Formel (IV) gemäß Anspruch 9, dadurch gekennzeichnet, dass man

d) Acrylsäureester der Formel



in welcher  
 $R^3$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
 $R^4$  für Alkyl steht und  
 $Y^2$  für Alkoxy oder Dialkylamino steht,  
 mit Aminopyrazolen der Formel



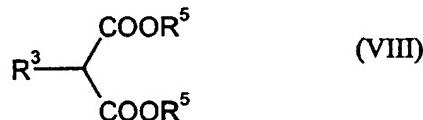
in welcher  
 $X^2$  die oben angegebene Bedeutung hat,  
 gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer Base umsetzt. 40  
 11. Dihydroxy-Pyrazolopyrimidine der Formel



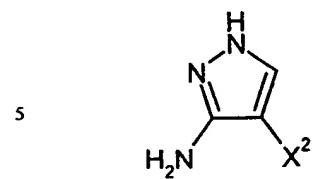
in welcher  
 $R^3$  für gegebenenfalls substituiertes Aryl steht und  
 $X^2$  für Halogen, Cyano, Nitro, Halogenalkyl, Formyl, Alkoxycarbonyl, Alkylcarbonyl, Hydroxyiminoalkyl oder  
 Alkoxyiminoalkyl steht.

12. Verfahren zur Herstellung von Dihydroxy-pyrazolopyrimidinen der Formel (V) gemäß Anspruch 11, dadurch 55  
 gekennzeichnet, dass man

e) Malonester der Formel



in welcher  
 $R^3$  die oben angegebenen Bedeutung hat und  
 $R^5$  für Alkyl steht,  
 mit Aminopyrazolen der Formel



(VII)

10 in welcher  
X<sup>2</sup> die oben angegebene Bedeutung hat,  
gegebenenfalls in Gegenwart eines Verdünnungsmittels und gegebenenfalls in Gegenwart einer starken Base  
umsetzt.

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65